

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
02 juillet 2020 (02.07.2020)



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/136331 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08C 19/22 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
C08C 19/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2019/053189

(22) Date de dépôt international :
19 décembre 2019 (19.12.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR1874235 27 décembre 2018 (27.12.2018) FR

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 23, Place des Carmes-Déchaux, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

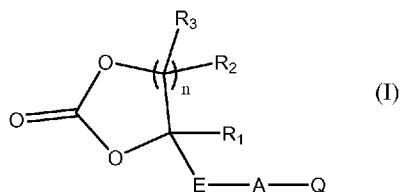
(72) Inventeurs : JEAN-BAPTISTE-DIT-DOMINIQUE, François ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). JASSELIN, Adeline ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : BOCCHI, Brigitte ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: GRAFTED POLYMER BEARING PENDENT CYCLIC CARBONATE FUNCTIONAL GROUPS

(54) Titre : POLYMÈRE GREFFÉ PORTANT DES GROUPES PENDANTS FONCTIONNELS CARBONATES CYCLIQUES



(57) Abstract: A first subject of the present invention relates to a modified polymer obtained by grafting at least one compound of formula (I) onto at least one unsaturation of the chain of an initial polymer (formula I) in which - Q is a dipole comprising at least one nitrogen atom; - A is an arenediyl ring, optionally substituted with one or more hydrocarbon-based chains, which may be identical or different, independent of one another, optionally substituted or interrupted with one or more heteroatoms; - E is a hydrocarbon-based divalent linking group which may optionally contain one or more heteroatoms; - R₁, R₂ and R₃ are, independently of one another, a hydrogen atom or a hydrocarbon-based chain optionally substituted or interrupted with one or more heteroatoms; and - n is an integer having a value greater than or equal to 1. The invention also relates to the process for producing such a modified polymer and to compositions comprising a modified polymer.

(57) Abrégé : Un premier objet de la présente invention concerne un polymère modifié obtenu par greffage d'au moins un composé de formule (I) sur au moins une insaturation de la chaîne d'un polymère initial (formule I) dans laquelle - Q représente un dipôle comprenant au moins un atome d'azote; - A représente un cycle arènediyle, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes; - E représente un groupe de liaison divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes; - R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes; et - n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1. L'invention concerne également le procédé de préparation d'un tel polymère modifié et des compositions comprenant un polymère modifié.

HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

POLYMÈRE GREFFÉ PORTANT DES GROUPES PENDANTS FONCTIONNELS CARBONATES CYCLIQUES

La présente invention concerne des nouveaux polymères fonctionnalisés post-polymérisation par greffage et des compositions de caoutchouc comprenant de tels polymères modifiés.

5 **Arrière-plan technique**

Dans le domaine industriel, des mélanges de polymères avec des charges sont souvent utilisés. Pour que de tels mélanges présentent de bonnes propriétés, on recherche en permanence des moyens pour améliorer la dispersion des charges au sein des polymères.

10 En particulier pour des compositions de caoutchouc destinées à la fabrication de pneumatiques, les manufacturiers recherchent en permanence que les compositions de caoutchouc chargées possèdent de bonnes propriétés mécaniques, tel que le renforcement, et une hystérèse aussi faible que possible, synonyme d'une basse résistance au roulement.

15 On sait, que d'une manière générale, pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge renforçante, il convient que cette dernière soit présente dans la matrice élastomérique sous forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où la charge renforçante présente une très bonne aptitude, d'une part à s'incorporer dans la matrice élastomérique lors du mélange avec l'élastomère et à se désagglomérer, d'autre part à se disperser de façon homogène dans cette matrice.

20 De manière tout à fait connue, le noir de carbone présente de telles aptitudes, ce qui n'est en général pas le cas des charges inorganiques. En effet, pour des raisons d'affinités réciproques, les particules de charge inorganique ont une fâcheuse tendance, dans la matrice élastomérique, à s'agglomérer entre elles. Ces interactions ont pour conséquences néfastes de limiter la dispersion de la charge et donc de limiter les propriétés de renforcement à un niveau
25 sensiblement inférieur à celui qu'il serait théoriquement possible d'atteindre si toutes les liaisons (charges renforçantes/élastomères) susceptibles d'être créées pendant l'opération de mélangeage auraient été effectivement obtenues.

De nombreuses solutions ont déjà été expérimentées pour atteindre une bonne dispersion de la charge renforçante dans une composition de caoutchouc et pour obtenir des compositions de
30 caoutchouc présentant de bonnes propriétés de renforcement ainsi qu'une baisse de l'hystérèse.

En particulier, on peut citer la modification de la structure des polymères en fin de polymérisation au moyen d'agents de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage dans le but
35 d'obtenir une bonne interaction entre le polymère ainsi modifié et la charge renforçante, qu'il s'agisse du noir de carbone ou d'une charge inorganique renforçante. On peut citer par exemple les élastomères diéniques comportant des groupes fonctionnels comprenant une liaison carbone-étain, des groupes fonctionnels aminés tels que l'aminobenzophénone, des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol.

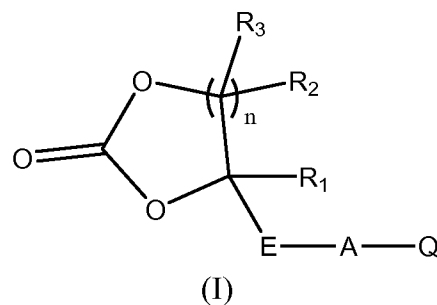
En particulier, il est connu du document WO2018015645 un terpolymère de styrène, butadiène et de méthacrylate de 4-(hydroxyméthyl)-1,3-dioxolan-2-one portant des fonctions carbonates pendantes le long de sa chaîne principale. Par rapport à un copolymère SBR non greffé, ce terpolymère confère à la composition de caoutchouc le contenant un meilleur
5 renforcement. Ce terpolymère est obtenu par polymérisation radicalaire.

Cependant, il existe donc toujours un besoin constant de disposer de polymères modifiés, en particulier d'élastomères modifiés, qui permettent d'obtenir des compositions de caoutchouc présentant des propriétés améliorées par rapport aux compositions de caoutchouc de l'art antérieur.

Ce besoin est satisfait grâce à de nouveaux polymères greffés portant le long de sa chaîne des fonctions carbonates cycliques pendantes. Ces nouveaux polymères porteurs de fonctions carbonates cycliques et obtenus par fonctionnalisation post-polymérisation par greffage peuvent avantageusement avoir n'importe quel type de microstructure. Enfin, ces nouveaux polymères confèrent de meilleures propriétés de renforcement et de meilleures propriétés
15 hystérétiques aux compositions de caoutchouc les comprenant.

Résumé de l'invention

L'invention a donc pour objet un polymère modifié obtenu par greffage d'au moins un composé de formule (I) sur au moins une insaturation de la chaîne d'un polymère initial



dans laquelle :

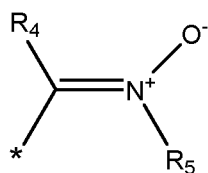
- Q représente un dipôle comprenant au moins un atome d'azote ;
- A représente un cycle arènediyle, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- E représente un groupe de liaison divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1.

Selon un mode de réalisation préféré, le polymère initial est un élastomère, de préférence un élastomère diénique.

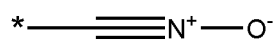
Selon un mode de réalisation préféré, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène-monomère diène, le caoutchouc butyle, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

Selon un mode de réalisation préféré, le taux molaire de greffage du composé de formule (I) dans le polymère est compris dans un domaine allant de 0,01 % à 15 %, de préférence de 0,05 % à 10 %, plus préférentiellement de 0,07 à 5 %.

Avantageusement, le groupement Q est un groupe de formule (II), (III) ou (IV)



(II)



(III)



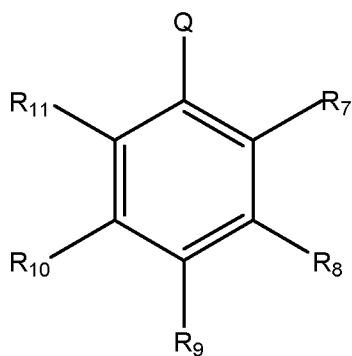
(IV)

dans lesquelles :

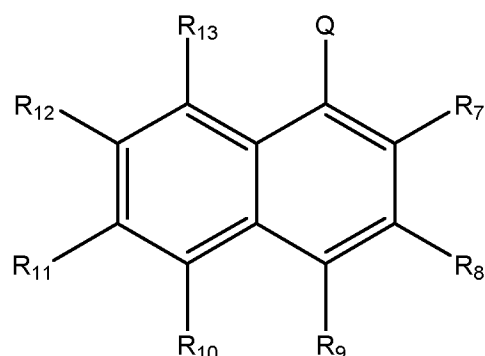
- le symbole * représente le rattachement de Q à A ; et
- R₄, R₅ et R₆ sont choisis indépendamment parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié, un cycloalkyle en C₃-C₃₀ éventuellement substitué par une chaîne hydrocarbonée, un aryle en C₆-C₂₀ éventuellement substitué par une chaîne hydrocarbonée.

Avantageusement, le groupement A est un cycle arènediyle en C₆-C₁₄ éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé de formule (I) est choisi parmi les composés de formule (Ia) et (Ib)



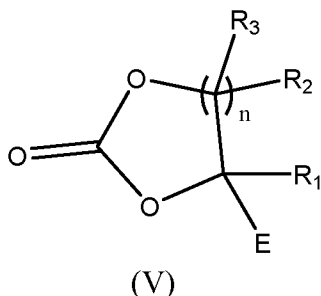
(Ia)



(Ib)

dans lesquelles :

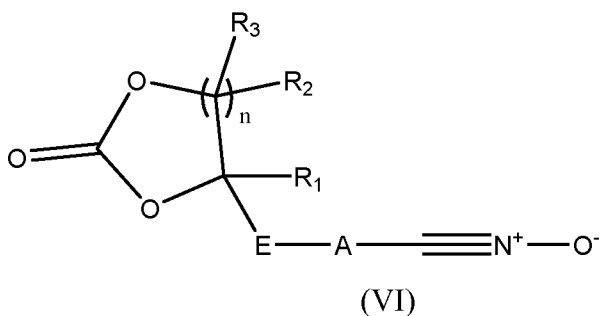
- le groupement Q est tel que défini ci-dessus ;
- un groupement choisi parmi R_7 à R_{11} de la formule (Ia) et un groupement choisi parmi R_7 à R_{13} de la formule (Ib) désigne le groupe de formule (V) suivante :



5 dans laquelle :

- n , E , R_1 , R_2 et R_3 sont tels que définis ci-dessus,
- les quatre autres groupements de la formule (Ia) et les six autres groupements de la formule (Ib), identiques ou différents, représentent indépendamment les uns les autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, de préférence saturée
- 10 éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé de formule (I), dont le groupement Q est un oxyde de nitrile, est choisi parmi les composés de formule (VI)



15 dans laquelle :

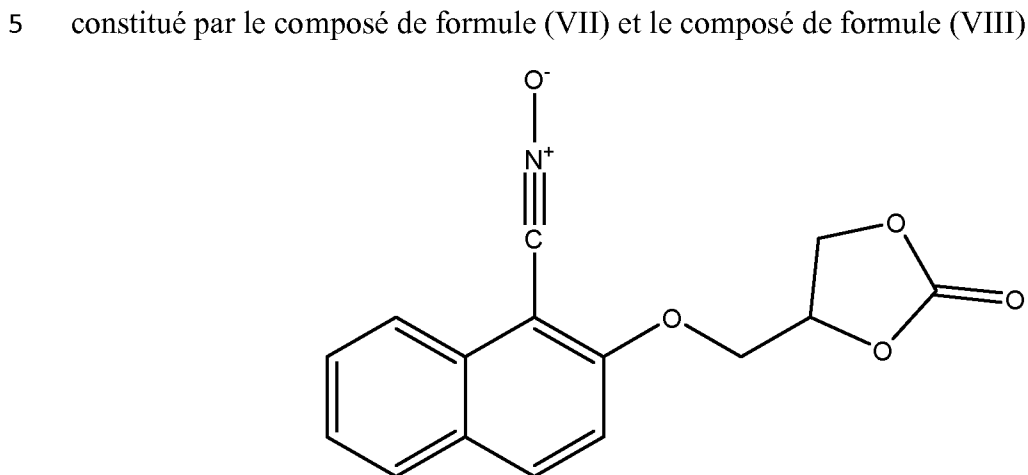
- A est tel que définis ci-dessus ;
- E représente un groupe de liaison divalent hydrocarboné pouvant
- 20 éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- R_1 , R_2 et R_3 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1.

25 Avantageusement, $n = 1, 2, 3$ ou 4 , préférentiellement $n=1$ ou 2 , plus préférentiellement $n=1$.

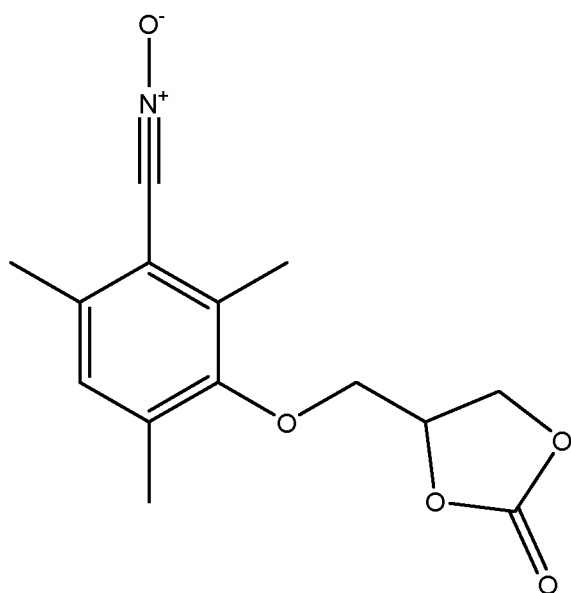
Avantageusement, le groupement E est choisi dans le groupe constitué par $-R-$ et $-OR-$ où R est un alkylène, linéaire ou ramifié, en C_1-C_{24} , de préférence en C_1-C_{10} , plus préférentiellement en C_1-C_6 .

Avantageusement, les groupes R_1 , R_2 , R_3 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{24} , préférentiellement en C_1 - C_{10} , plus préférentiellement en C_1 - C_6 .

Selon un mode de réalisation préféré, le composé de formule (I) est choisi dans le groupe



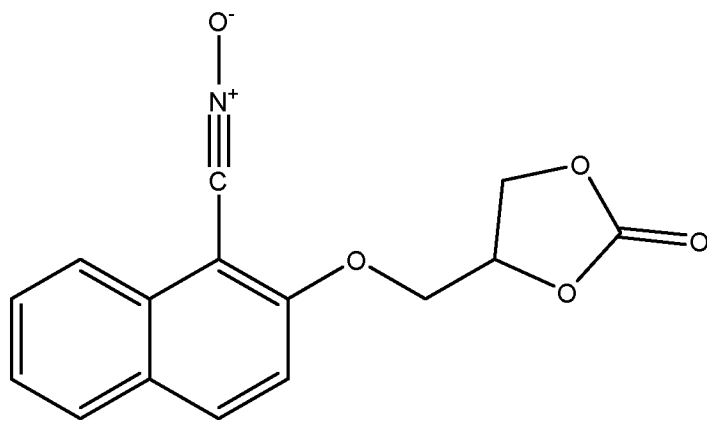
(VII)



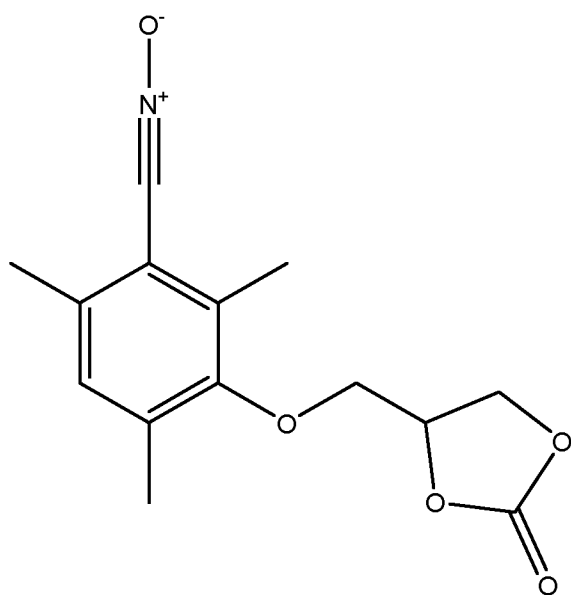
(VIII)

Un autre objet de la présente invention est un procédé de préparation d'un polymère modifié, ledit procédé comprenant une étape de greffage sur un polymère initial comprenant au moins une insaturation d'un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus par cycloaddition [3+2] de la fonction Q du composé de formule (I) sur ladite insaturation.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé, le composé de formule (VI) est choisi dans le groupe constitué par le composé de formule (VII) et le composé de formule (VIII)



(VII)

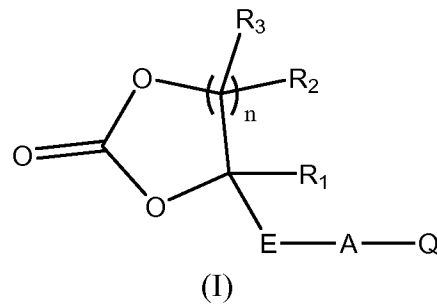


(VIII)

- 10 Un autre objet de la présente invention est une composition comprenant au moins un polymère modifié tel que défini ci-dessus et au moins un additif.

Description détaillée

- Un premier objet de la présente invention concerne un polymère modifié obtenu par greffage d'au moins un composé de formule (I) sur au moins une insaturation de la chaîne d'un polymère initial
- 15



dans laquelle :

- Q représente un dipôle comprenant au moins un atome d'azote ;
- A représente un cycle arènediyle, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- E représente un groupe de liaison divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1.

Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.

D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « entre a et b » représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « de a à b » signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

Les composés comprenant du carbone mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcée. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

Par « polymère modifié par greffage », on entend un polymère comportant des fonctions, notamment des fonctions carbonate cycliques, qui ont été introduites dans la chaîne du polymère postérieurement à sa polymérisation. En pratique, le polymère modifié est obtenu par réaction de greffage d'un composé portant des fonctions carbonate cycliques et portant une fonction étant apte à former une liaison covalente avec une insaturation de la chaîne du polymère. La réaction de greffage est donc la fixation par une liaison covalente du composé de formule (I) portant des fonctions carbonate cycliques sur des insaturations de la chaîne du polymère.

De manière connue, un polymère comprend généralement au moins une chaîne polymère principale. Cette chaîne polymère peut être qualifiée de principale à partir du moment où toutes les autres chaînes du polymère sont considérées comme des chaînes pendantes comme le

mentionne le document « Glossary of basic terms in polymer science » (IUPAC recommendations 1996), PAC, 1996, 68, 2287, p2294.

5 Par « insaturation » on entend une liaison covalente multiple entre deux atomes de carbone ; cette liaison covalente multiple pouvant être une double liaison carbone-carbone ou une triple liaison carbone-carbone, de préférence une double liaison carbone-carbone.

10 Par « chaîne de polymère initial », on entend au sens de la présente invention la chaîne du polymère avant la réaction de greffage ; cette chaîne comprenant au moins une insaturation susceptible de réagir avec le composé de formule (I) décrit ci-dessus. Le polymère initial est donc le polymère servant de réactif de départ lors de la réaction de greffage. La réaction de greffage permet à partir d'un polymère initial d'obtenir un polymère modifié.

Comme indiqué précédemment, le polymère initial est un polymère comprenant dans sa chaîne au moins une insaturation susceptible de réagir avec le composé de formule (I) décrit ci-dessus, de préférence ce polymère initial est un élastomère.

15 Plus préférentiellement encore, le polymère initial est un élastomère, de préférence un élastomère diénique.

Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) « diénique », qu'il soit naturel ou synthétique, doit être compris de manière connue un élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

20 Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : « essentiellement insaturés » ou « essentiellement saturés ». On entend en général par « essentiellement insaturé », un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15 % (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle
25 ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques « essentiellement saturés » (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15 %).

On entend particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans le cadre de la présente invention :

- 30 - tout homopolymère d'un monomère diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone ;
- tout copolymère d'un diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone et d'au moins un autre monomère.

L'autre monomère peut être l'éthylène, une oléfine ou un diène, conjugué ou non.

35 À titre de diènes conjugués conviennent les diènes conjugués ayant de 4 à 12 atomes de carbone, en particulier les 1,3-diènes, tels que notamment le 1,3-butadiène et l'isoprène.

À titre de diènes non conjugués conviennent les diènes non conjugués ayant de 6 à 12 atomes de carbone, tels que le 1,4-hexadiène, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène.

À titre d'oléfines conviennent les composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone et les α -monooléfines aliphatiques ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

- 5 À titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène.

À titre d' α -monooléfines aliphatiques conviennent notamment les α -monooléfines aliphatiques acycliques ayant de 3 à 18 atomes de carbone.

Plus particulièrement, l'élastomère diénique est :

- 10 - tout homopolymère d'un monomère diène conjugué, notamment tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone;
- un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions
15 halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.
- tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes, conjugués ou non, avec l'éthylène, une α -monooléfine ou leur mélange comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité.
- 20 Préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène-monomère diène (EPDM), le caoutchouc butyle (IRR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

- Préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les
25 copolymères d'éthylène-propylène-monomère diène (EPDM), le caoutchouc butyle (IRR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'éthylène-butadiène (EBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR) ou les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - IIR), les copolymères
30 d'isoprène-styrène (SIR) et les mélanges de ces élastomères.

Préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène-monomère diène, le caoutchouc butyle et le mélange de ces caoutchoucs.

- Préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc
35 naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Plus préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères d'éthylène-butadiène, les copolymères d'isoprène-butadiène, les copolymères

d'isoprène-butadiène-styrène, les copolymères d'isobutène-isoprène, les copolymères d'isoprène-styrène et les mélanges de ces élastomères.

Préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Plus préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères d'éthylène-butadiène, les copolymères d'isoprène-butadiène, les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène, les copolymères d'isobutène-isoprène, les copolymères d'isoprène-styrène et les mélanges de ces élastomères.

Convienient les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une Tg (température de transition vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418-08) comprise entre 0°C et -90°C et plus particulièrement entre -10°C et -70°C, une teneur en styrène comprise entre 1% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 % et 50 % en poids et une Tg comprise entre -5°C et -50°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène convienient notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 % et 50 % en poids et plus particulièrement comprise entre 10 % et 40 %, une teneur en isoprène comprise entre 15 % et 60 % en poids et plus particulièrement entre 20 % et 50 %, une teneur en butadiène comprise entre 5 % et 50 % en poids et plus particulièrement comprise entre 20 % et 40 %, une teneur (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 85 %, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6 % et 80 %, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5 % et 70 % et une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10 % et 50 %, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -5°C et -70°C.

Les polymères initiaux utilisables dans le cadre de l'invention, de préférence les élastomères, plus préférentiellement les élastomères diéniques, peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées. Ces polymères, peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion en émulsion ou en solution. Ils peuvent être couplés et/ou étoilés, par exemple au moyen d'un atome silicium ou d'étain qui lie entre elles les chaînes polymères.

Selon l'invention, le polymère initial, de préférence l'élastomère, plus préférentiellement encore l'élastomère diénique, possédant une insaturation, de préférence une double liaison carbone-carbone, est modifié par greffage d'un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus aussi appelé agent de fonctionnalisation.

Conformément à la formule (I), cet agent de fonctionnalisation contient un groupement Q désignant un dipôle comprenant au moins un atome d'azote.

Par « dipôle » au sens de la présente invention, on entend une fonction capable de former une addition dipolaire 1,3 sur une liaison carbone-carbone insaturée.

- 5 De préférence, le dipôle comprenant au moins un atome d'azote est choisi parmi le groupe constitué par l'oxyde de nitrile, la nitron et la nitrile imine.

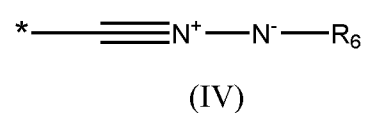
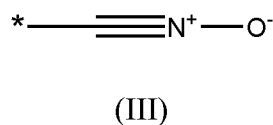
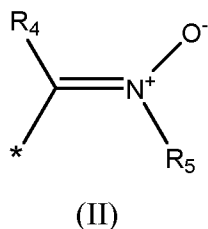
Par oxyde de nitrile, on entend au sens de la présente invention un dipôle répondant à la formule $\text{--C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$, y compris ses formes mésomères.

- 10 Par imine de nitrile, on entend au sens de la présente invention un dipôle répondant à la formule $\text{--C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{N}$, y compris ses formes mésomères.

Par nitron, on entend au sens de la présente invention un dipôle répondant à la formule $\text{--C}=\text{N}(\rightarrow\text{O})\text{--}$, y compris ses formes mésomères.

Plus préférentiellement encore, le groupement Q est un groupement de formule (II), (III) ou (IV)

15



dans lesquelles :

- le symbole * représente le rattachement de Q à A ; et
 - R_4 , R_5 et R_6 sont choisis indépendamment parmi un atome d'hydrogène, un alkyle, linéaire ou ramifié, en $\text{C}_1\text{--C}_{20}$, un cycloalkyle en $\text{C}_3\text{--C}_{30}$ éventuellement substitué par une chaîne hydrocarbonée, un aryle en $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ éventuellement substitué par une chaîne hydrocarbonée.
- 20

Par « chaîne hydrocarbonée », on entend une chaîne comprenant un ou plusieurs atomes de carbone et un ou plusieurs atomes d'hydrogène. La chaîne hydrocarbonée peut être saturée ou insaturée, de préférence saturée, linéaire, ramifiée ou cyclique et peut comprendre de 1 à 24 atomes de carbone.

25

De préférence R_4 , R_5 et R_6 sont choisis indépendamment parmi un atome d'hydrogène, un alkyle, linéaire ou ramifié, en $\text{C}_1\text{--C}_{20}$, un cycloalkyle en $\text{C}_3\text{--C}_{30}$ éventuellement substitué par une chaîne hydrocarbonée saturée en $\text{C}_1\text{--C}_{24}$, un aryle en $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ éventuellement substitué par une chaîne hydrocarbonée saturée en $\text{C}_1\text{--C}_{24}$. Plus préférentiellement encore, R_4 , R_5 et R_6 sont choisis, indépendamment les uns par rapport aux autres, parmi un atome d'hydrogène, un alkyle, linéaire ou ramifié, en $\text{C}_1\text{--C}_{20}$, un cycloalkyle en $\text{C}_3\text{--C}_{30}$ éventuellement substitué par un alkyle, linéaire ou ramifié, en $\text{C}_1\text{--C}_6$, un aryle en $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ éventuellement substitué par un alkyle, linéaire ou ramifié, en $\text{C}_1\text{--C}_6$.

30

Conformément à la formule (I), A représente un cycle arènediyle, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes.

- 5 On entend au sens de la présente invention par « cycle arènediyle », un groupe hydrocarboné aromatique monocyclique ou polycyclique, dérivé d'un arène dans lequel 2 atomes d'hydrogène ont été supprimés. Un cycle arènediyle est donc un groupe divalent.

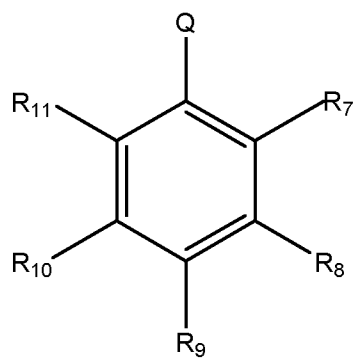
Par « groupe hydrocarboné aromatique monocyclique ou polycyclique », on entend un ou des cycles aromatiques dont le squelette est constitué d'atomes de carbone. Autrement dit, il n'y a
10 pas d'hétéroatomes dans le squelette du cycle. Le cycle arènediyle peut être monocyclique, c'est-à-dire constitué d'un seul cycle, ou polycyclique, c'est-à-dire constitué de plusieurs cycles hydrocarbures aromatiques condensés ; de tels cycles condensés ont alors en commun au moins deux atomes de carbone successifs. Ces cycles peuvent être ortho-condensés ou ortho- et péri-condensés. De préférence, le cycle arènediyle comprend entre 6 et 14 atomes de
15 carbone.

De préférence, lorsque le cycle arènediyle, est substitué par une ou plusieurs chaîne(s) hydrocarbonée(s), identique(s) ou différente(s), indépendante(s) les unes des autres, éventuellement substituée(s) ou interrompue(s) par un ou plusieurs hétéroatome(s), cette ou ces chaîne(s) sont inertes vis-à-vis de la fonction carbonate cyclique et du groupement Q.

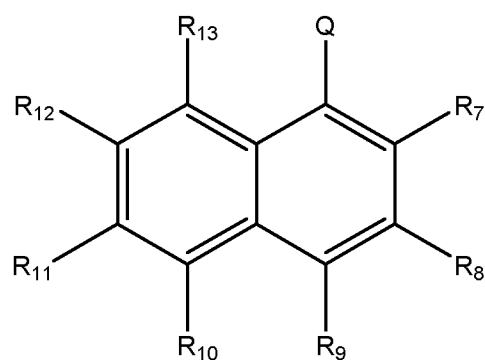
- 20 On entend, au sens de la présente invention, par « chaîne(s) hydrocarbonée(s) inerte(s) vis-à-vis de la fonction carbonate cyclique et du groupement Q » une chaîne hydrocarbonée qui ne réagit ni avec ladite fonction carbonate cyclique ni avec ledit groupement Q. Ainsi, ladite chaîne hydrocarbonée inerte par rapport à ladite fonction et audit groupement est, par exemple, une chaîne hydrocarbonée qui ne présente pas de fonctions
25 alcényle ou alcynyle, susceptibles de réagir avec ladite fonction ou ledit groupement. De manière préférée, ces chaînes hydrocarbonées sont saturées et peuvent comprendre de 1 à 24 atomes de carbone.

De préférence, le groupement A est un cycle arènediyle en C₆-C₁₄ éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, identiques ou différentes, indépendantes les
30 unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes. Plus préférentiellement, le groupement A est un cycle arènediyle, de préférence en C₆-C₁₄, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaîne(s) hydrocarbonée(s), identique(s) ou différente(s), saturée(s) en C₁-C₂₄, éventuellement substituée(s) ou interrompue(s) par un ou plusieurs hétéroatome(s) d'azote, de soufre ou d'oxygène. Plus
35 préférentiellement encore, le groupement A est un cycle arènediyle en C₆-C₁₄, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle, identique(s) ou différent(s), en C₁-C₁₂, (plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄) ou par un groupe choisi par -OR', -NHR', -SR', R' étant un groupe alkyle, préférentiellement un groupe alkyle en C₁-C₁₂, plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄.

- 40 De préférence, le composé de formule (I) est choisi parmi les composés de formule (Ia) et (Ib) suivantes :



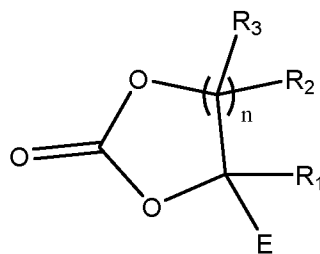
(Ia)



(Ib)

dans lesquelles :

- le groupement Q est tel que défini précédemment ; préférentiellement est choisi parmi le groupe constitué par l'oxyde de nitrile, la nitroène et la nitrile imine, plus préférentiellement Q est le groupe de formule (III);
- un groupement choisi parmi R₇ à R₁₁ de la formule (Ia) et un groupement choisi parmi R₇ à R₁₃ de la formule (Ib) désigne le groupe de formule (V) suivante :



(V)

dans laquelle n, E, R₁, R₂ et R₃ sont tels que définis précédemment,

- les quatre autres groupements de la formule (Ia) et les six autres groupements de la formule (Ib), identiques ou différents, représentent indépendamment les uns les autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, de préférence saturée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes.

Préférentiellement, ladite chaîne hydrocarbonée dans les composés de formule (Ia) et (Ib) est inerte vis-à-vis du groupe de formule (V) et du groupement Q. Préférentiellement, ladite chaîne hydrocarbonée est saturée et peut comprendre de 1 à 24 atomes de carbone. Préférentiellement, ladite chaîne hydrocarbonée est un alkyle en C₁-C₁₂ (plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄) ou un groupe choisi parmi -OR', -NHR', -SR', R' étant un alkyle en C₁-C₁₂, plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄.

Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, dans la formule (Ia), R₈ représente un groupe de formule (V) tel que défini ci-dessus et R₇, R₉, R₁₀ et R₁₁, identiques ou différents,

représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, de préférence saturée en C₁-C₂₄, éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes. Plus préférentiellement, R₈ représente un groupe de formule (V) tel que défini ci-dessus et R₇, R₉, R₁₀ et R₁₁, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₁₂ (plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄) ou un groupe choisi parmi -OR', -NHR', -SR', R' étant un alkyle en C₁-C₁₂, plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄.

Plus préférentiellement encore dans ce mode de réalisation, R₈ représente un groupe de formule (V) tel que défini ci-dessus, R₁₀ représente un atome d'hydrogène et R₇, R₉ et R₁₁ représentent une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, de préférence saturée en C₁-C₂₄, éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes. Plus préférentiellement encore, R₈ représente un groupe de formule (V) tel que défini ci-dessus, R₁₀ représente un atome d'hydrogène et R₇, R₉ et R₁₁ représentent un alkyle en C₁-C₁₂ (plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄) ou un groupe choisi parmi -OR', -NHR', -SR', R' étant un alkyle en C₁-C₁₂, plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄.

Selon un autre mode de réalisation préférée de l'invention, dans la formule (Ib), R₇ représente un groupe de formule (V) tel que défini ci-dessus et R₈ à R₁₃ identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, de préférence saturée en C₁-C₂₄, éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes. Plus préférentiellement, R₇ représente un groupe de formule (V) tel que défini ci-dessus et R₈ à R₁₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₁₂ (plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄) ou un groupe choisi parmi -OR', -NHR', -SR', R' étant un alkyle en C₁-C₁₂, plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄. Plus préférentiellement encore dans ce mode de réalisation, R₇ représente un groupe de formule (V) tel que défini ci-dessus et R₈ à R₁₃, identiques, représentent un atome d'hydrogène.

Conformément aux composés de formule (I), (Ia) et (Ib), le groupement E est un groupe de liaison divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatome(s). Par « groupe de liaison divalent hydrocarboné » on entend au sens de la présente invention, un groupe espaceur formant un pont entre le groupement A et le groupe de formule (V), ce groupe espaceur étant une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, de préférence saturée en C₁-C₂₄, linéaire ou ramifiée, pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatome(s) tel(s) que par exemple N, O et S. Ladite chaîne hydrocarbonée peut éventuellement être substituée, pour autant que les substituants ne réagissent pas avec le groupement Q et le groupe de formule (V) tel que défini ci-dessus.

Préférentiellement, dans les composés de formule (I), (Ia) et (Ib), le groupement E est une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, de préférence saturée en C₁-C₂₄, plus préférentiellement en C₁-C₁₀, encore plus préférentiellement en C₁-C₆, éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène.

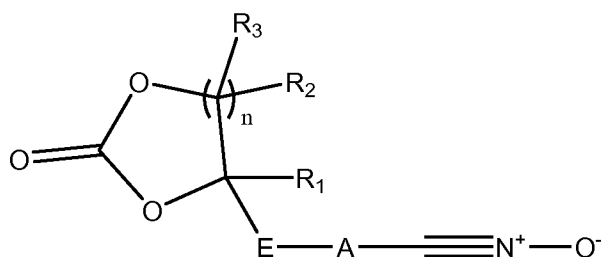
De préférence, dans les composés de formule (I), (Ia) et (Ib), le groupement E est choisi dans le groupe constitué par $-R-$, $-NH-R-$, $-O-R-$ et $-S-R-$ avec R un alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{24} , de préférence en C_1-C_{10} , plus préférentiellement en C_1-C_6 .

Plus préférentiellement encore, dans les composés de formule (I), (Ia) et (Ib), le groupement E est choisi dans le groupe constitué par $-R-$ et $-O-R-$ avec R un alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{24} , de préférence en C_1-C_{10} , plus préférentiellement en C_1-C_6 .

Plus préférentiellement encore, dans les composés de formule (I), (Ia) et (Ib), le groupement E est choisi parmi $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-O-CH_2-$, $-O-CH_2-CH_2-$, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-$ et $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$.

Dans les composés de formule (I), (Ia) et (Ib), n est un entier supérieur ou égal à 1, plus préférentiellement n est un entier ayant pour valeur 1, 2, 3 ou 4 ; plus préférentiellement n est un entier ayant pour valeur 1 ou 2, encore plus préférentiellement $n = 1$.

Dans les composés de formule (I), (Ia) et (Ib), R_1 , R_2 et R_3 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatome(s), tel(s) que par exemple N, O et S. Plus préférentiellement, les groupes R_1 , R_2 , R_3 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{24} , préférentiellement en C_1-C_{10} , plus préférentiellement en C_1-C_6 . Plus préférentiellement encore, le groupe R_1 est un atome d'hydrogène et les groupes R_2 et R_3 , identiques ou différents, sont des alkyles linéaires ou ramifiés en C_1-C_{24} , préférentiellement en C_1-C_{10} , plus préférentiellement en C_1-C_6 . Plus préférentiellement encore, R_1 , R_2 et R_3 , identiques, sont un atome d'hydrogène. Préférentiellement, parmi les composés de formule (I), les composés de formule (VI) sont particulièrement préférés

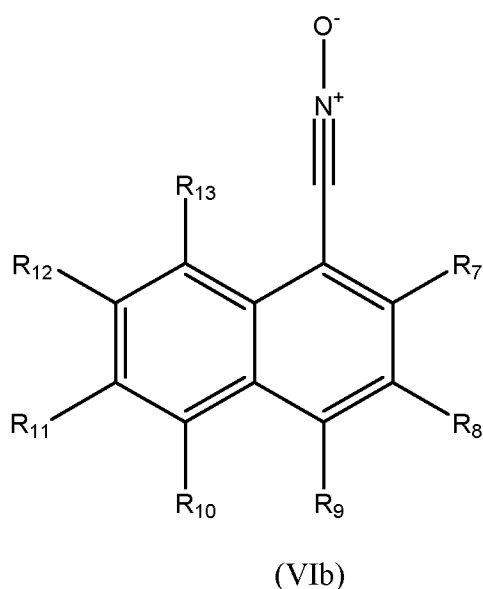
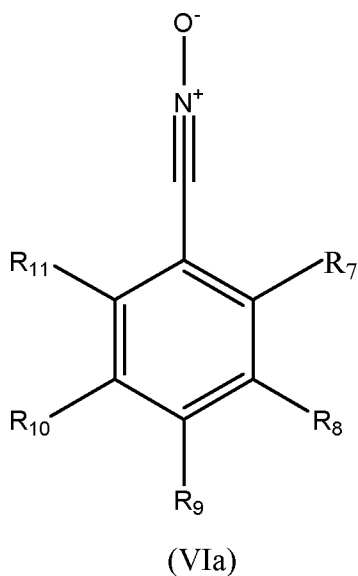


(VI)

dans laquelle :

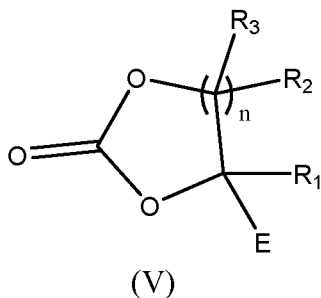
- A représente un cycle arènediyle, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- E représente un groupe divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;

- R_1 , R_2 et R_3 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ; et
 - n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1.
- 5 De préférence, dans les composés de formule (VI), le groupement A est un cycle arènediyle, de préférence en C_6 - C_{14} éventuellement substitué par une ou plusieurs chaîne(s) hydrocarbonée(s), identique(s) ou différente(s), indépendante(s) les unes des autres, de préférence saturée(s) en C_1 - C_{24} , éventuellement substituée(s) ou interrompue(s) par un ou plusieurs hétéroatome(s) par exemple, tel(s) que O, N et S. Plus préférentiellement, le
- 10 groupement A est un cycle arènediyle en C_6 - C_{14} éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle, identique(s) ou différent(s), en C_1 - C_{12} (plus préférentiellement en C_1 - C_6 , plus préférentiellement encore en C_1 - C_4) ou par un groupe choisi par $-OR'$, $-NHR'$, $-SR'$, R' étant un groupe alkyle en C_1 - C_{12} , plus préférentiellement en C_1 - C_6 , plus préférentiellement encore en C_1 - C_4 .
- 15 Plus préférentiellement encore, parmi les composés de formule (VI), les composés de formule (VIa) et (VIb) sont particulièrement préférés



dans lesquelles :

- 20 – un groupement choisi parmi R_7 à R_{11} de la formule (VIa) et un groupement choisi parmi R_7 à R_{13} de la formule (VIb) désigne le groupe de formule (V) suivante :



dans laquelle :

- n, E, R₁, R₂ et R₃ sont tels que définis précédemment,
- les quatre autres groupements de la formule (VIa) et les six autres groupements de la formule (VIb), identiques ou différents, représentent indépendamment les uns les autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, de préférence saturée en C₁-C₂₄, éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes. Préférentiellement, ladite chaîne hydrocarbonée dans les composés de formule (VIa) et (VIb) est inerte vis-à-vis du groupe de formule (V) et du groupement Q. Préférentiellement, ladite chaîne hydrocarbonée est un alkyle en C₁-C₁₂ (plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄) ou un groupe choisi parmi –OR', –NHR', –SR', R' étant un alkyle en C₁-C₁₂, plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄.

Préférentiellement, dans les composés de formule (VI), (VIa) et (VIb), le groupement E est une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, de préférence saturée en C₁-C₂₄, plus préférentiellement en C₁-C₁₀, encore plus préférentiellement en C₁-C₆, éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. De préférence, le groupement E est choisi dans le groupe constitué par –R–, –NHR–, –OR– et –SR– avec R un alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₂₄, de préférence en C₁-C₁₀, plus préférentiellement en C₁-C₆. Plus préférentiellement encore, le groupement E est choisi dans le groupe constitué par –R– et –O–R– avec R un alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₂₄, de préférence en C₁-C₁₀, plus préférentiellement en C₁-C₆. Plus préférentiellement encore, le groupement E est choisi parmi –CH₂–, –CH₂–CH₂–, –CH₂–CH₂–CH₂–, –CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–, –O–CH₂–, –O–CH₂–CH₂–, –O–CH₂–CH₂–CH₂– et –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–.

Préférentiellement, dans les composés de formule (VI), (VIa) et (VIb), n est un entier supérieur ou égal à 1, plus préférentiellement n est un entier ayant pour valeur 1, 2, 3 ou 4 ; plus préférentiellement n est un entier ayant pour valeur 1 ou 2, encore plus préférentiellement n = 1.

Préférentiellement, dans les composés de formule (VI), (VIa) et (VIb), R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatome(s), tel(s) que par exemple N, O et S. Plus préférentiellement, les groupes R₁, R₂, R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₄, préférentiellement en C₁-C₁₀, plus préférentiellement en C₁-C₆. Plus préférentiellement encore, le groupe R₁ est un atome d'hydrogène et les groupes R₂ et R₃, identiques ou différents, sont des alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₄, préférentiellement en C₁-C₁₀, plus préférentiellement en C₁-C₆. Plus préférentiellement encore, R₁, R₂ et R₃, identiques, sont un atome d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, dans la formule (VIa), R₈ représente un groupe de formule (V) tel que défini ci-dessus et R₇, R₉, R₁₀ et R₁₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₂ (plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄) ou un groupe choisi parmi –OR', –NHR', –SR', R'

étant un alkyle en C₁-C₁₂, plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄.

Plus préférentiellement encore dans ce mode de réalisation, R₈ représente un groupe de formule (V) tel que défini ci-dessus, R₁₀ représente un atome d'hydrogène et R₇, R₉ et R₁₁ représentent un alkyle en C₁-C₁₂ (plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄) ou un groupe choisi parmi -OR', -NHR', -SR', R' étant un alkyle en C₁-C₁₂, plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄.

Parmi les composés de formule (VIa), ceux qui sont particulièrement préférés sont ceux ayant les caractéristiques suivantes :

- R₇, R₉ et R₁₁, identiques ou différents, représentent un alkyle en C₁-C₁₂ (plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄) ou un groupe choisi parmi -OR', -NHR', -SR', R' étant un alkyle en C₁-C₁₂, plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄ ; et
- R₁₀ représente un atome d'hydrogène ; et
- R₈ représente un groupe de formule (V) avec n=1 ou 2, de préférence n=1, le groupement E est choisi dans le groupe constitué par -R- et -O-R- avec R un alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₂₄, de préférence en C₁-C₁₀, plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore, le groupement E est choisi parmi -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -O-CH₂-, -O-CH₂-CH₂-, -O-CH₂-CH₂-CH₂- et -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- et les groupes R₁, R₂, R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₄, préférentiellement en C₁-C₁₀, plus préférentiellement en C₁-C₆, de préférence sont tous identiques et sont un atome d'hydrogène.

Selon un autre mode de réalisation préférée de l'invention, dans la formule (VIb), R₇ représente un groupe de formule (V) tel que défini ci-dessus et R₈ à R₁₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₂ (plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄) ou un groupe choisi parmi -OR', -NHR', -SR', R' étant un alkyle en C₁-C₁₂, plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄. Plus préférentiellement encore dans ce mode de réalisation, R₇ représente un groupe de formule (V) et R₈ à R₁₃, identiques, représentent un atome d'hydrogène.

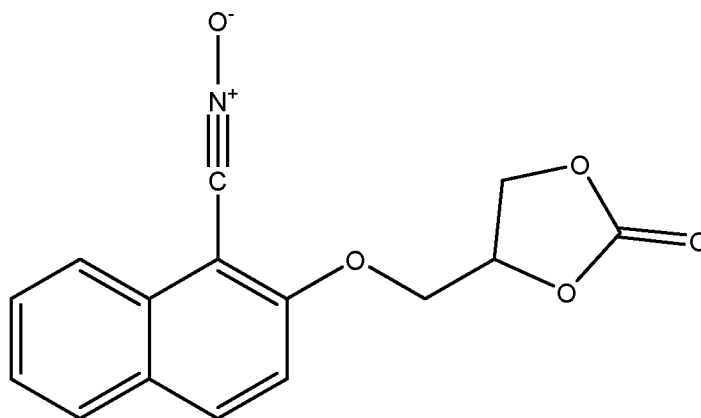
Parmi les composés de formule (VIb), ceux qui sont particulièrement préférés sont ceux ayant les caractéristiques suivantes :

- R₇ représente un groupe de formule (V) avec n=1 ou 2, de préférence n=1, le groupement E est choisi dans le groupe constitué par -R- et -O-R- avec R un alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₂₄, de préférence en C₁-C₁₀, plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore, le groupement E est choisi parmi -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -O-CH₂-, -O-CH₂-CH₂-, -O-CH₂-CH₂-CH₂- et -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- et les groupes R₁, R₂, R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₄, préférentiellement en C₁-C₁₀,

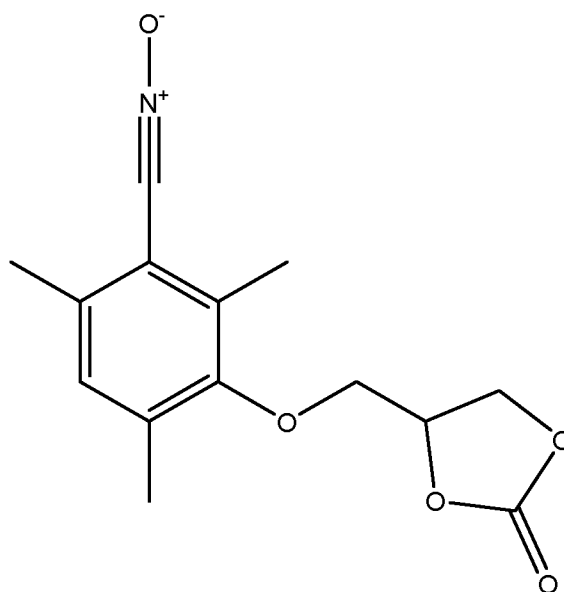
plus préférentiellement en C₁-C₆, de préférence sont tous identiques et sont un atome d'hydrogène ; et

- R₈ à R₁₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₂ (plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄) ou un groupe choisi parmi -OR', -NHR', -SR', R' étant un alkyle en C₁-C₁₂, plus préférentiellement en C₁-C₆, plus préférentiellement encore en C₁-C₄; plus préférentiellement R₈ à R₁₃, identiques, représentent un atome d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé de formule (I), de préférence le composé de formule (VI), est choisi dans le groupe constitué par le composé de formule (VII) et le composé de formule (VIII)

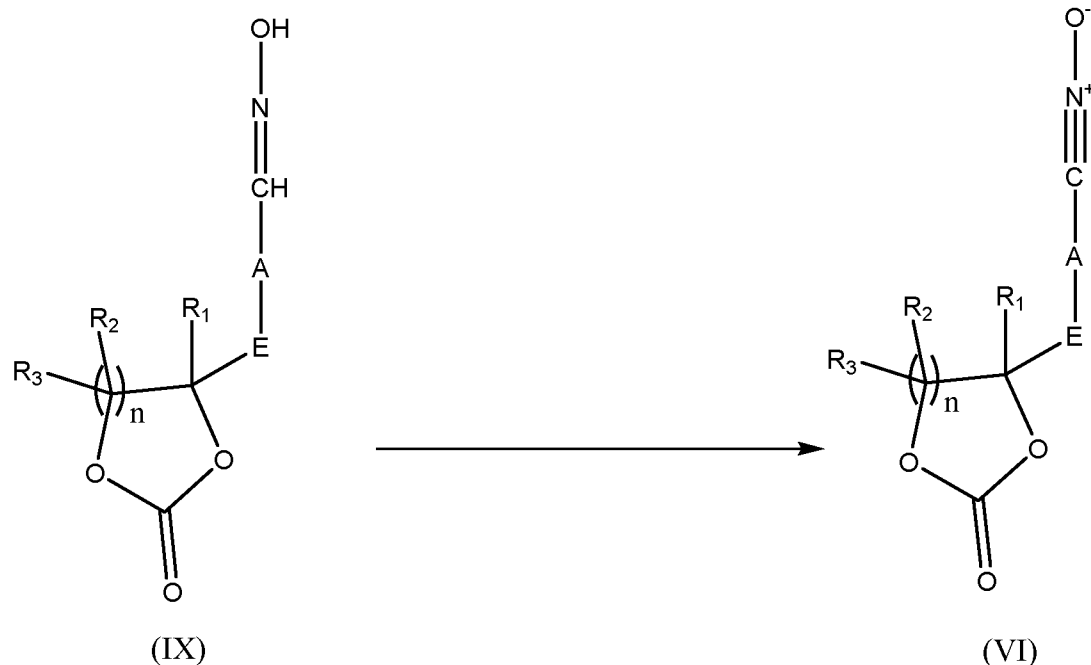


(VII)



(VIII)

Les agents de fonctionnalisation de formule (VI), ainsi que leurs modes de réalisation préférés, peuvent être obtenus, par exemple, à partir d'un procédé de préparation comprenant au moins une réaction (d) d'un composé oxime de formule (IX) avec un agent oxydant en présence d'au moins un solvant organique SL1 selon le schéma réactionnel suivant :



avec :

- A représente un cycle arènediyle, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes carbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- E représente un groupe divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1.

Les modes préférés de A, E, R₁, R₂ et R₃ et n tels que décrit-ci dessus s'appliquent également au procédé de préparation d'un composé de formule (VI) à partir d'un composé de formule (IX).

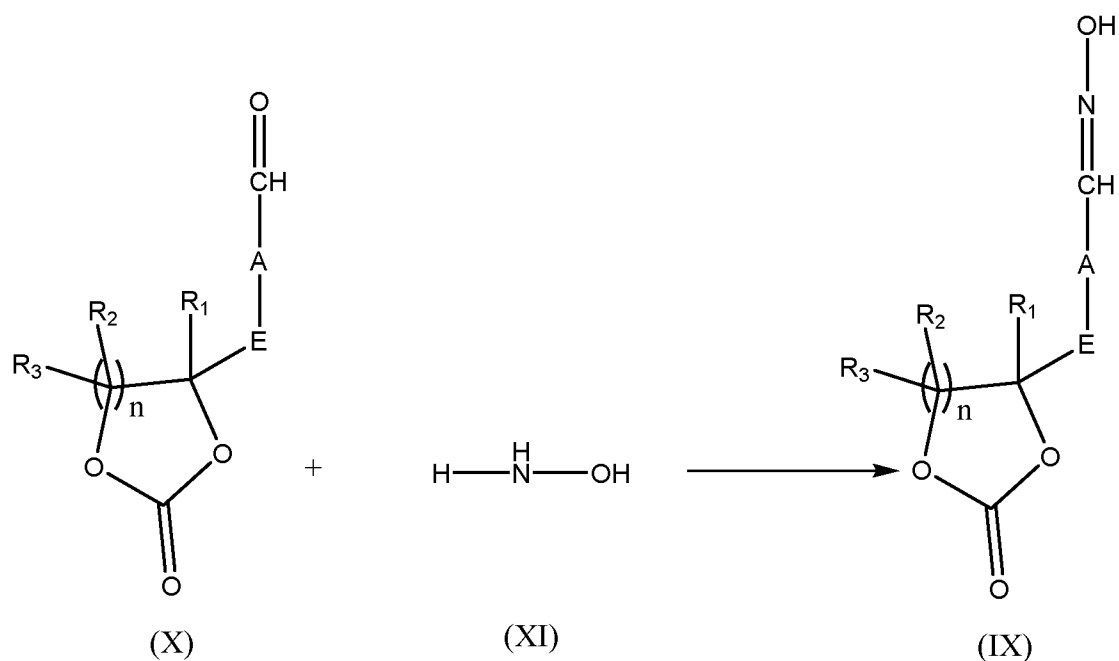
- De manière préférée, ledit agent oxydant est choisi parmi l'hypochlorite de sodium, le N-bromosuccinimide en présence d'une base, le N-chlorosuccinimide en présence d'une base, et l'eau oxygénée en présence d'un catalyseur. Plus préférentiellement, le catalyseur est choisi parmi le groupe constitué par l'hypochlorite de sodium et le N-chlorosuccinimide en présence d'une base.
- Avantageusement, la quantité d'agent oxydant est de 1 à 5 équivalent molaire, préférentiellement de 1 à 2 équivalents molaire par rapport à la quantité molaire du composé oxime de formule (IX).

- Préférentiellement le solvant organique SL1 est choisi parmi les solvants chlorés et les solvants de type ester, éther et alcool, plus préférentiellement choisi parmi le dichlorométhane, le trichlorométhane, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'éther

diéthylique, l'isopropanol et l'éthanol, encore plus préférentiellement est choisi parmi l'acétate d'éthyle, le trichlorométhane, le dichlorométhane et l'acétate de butyle.

De préférence, le composé oxime de formule (IX) représente de 1 à 30 % en poids, de préférence de 1 à 20 % en poids, par rapport au poids total de l'ensemble comprenant ledit composé oxime de formule (IX), ledit solvant organique SL1 et ledit agent oxydant.

Le composé oxime de formule (IX) peut être obtenu à partir d'un procédé de préparation comprenant au moins une réaction (c) d'un composé de formule (X) avec une solution aqueuse d'hydroxylamine NH_2OH (composé de formule (XI)) selon le schéma réactionnel suivant :



avec :

- A représente un cycle arènediyle, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes carbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- E représente un groupe divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- R_1 , R_2 et R_3 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1.

Les modes préférés de A, E, R_1 , R_2 et R_3 et n s'appliquent également au procédé de préparation d'un composé de formule (IX) à partir d'un composé de formule (X).

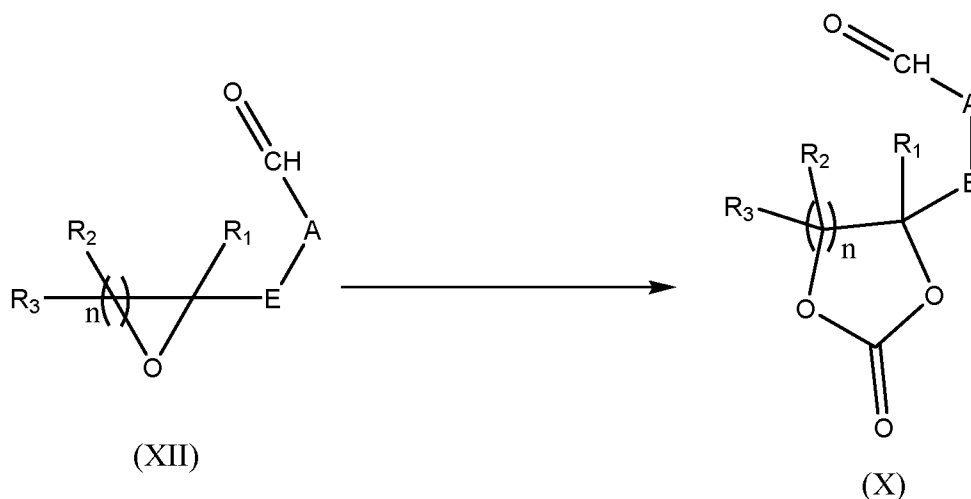
Préférentiellement, l'ajout d'hydroxylamine (composé de formule (XI)) est réalisé à une température allant de 1°C à 100°C , plus préférentiellement entre 20°C et 70°C .

Préférentiellement, l'ajout de la solution aqueuse d'hydroxylamine nécessaire à la réaction décrite ci-dessus est effectué en deux fois.

Plus préférentiellement, le composé de formule (X) est mis en contact avec une première quantité de composé de formule (XI) comprise dans un domaine allant de 1,02 à 2 équivalents molaires par rapport au composé de formule (X), préférentiellement comprise dans un domaine allant de 1,1 et 1,75 équivalents molaires ; puis 2 à 10 heures après cette mise en contact, une deuxième quantité de composé de formule (XI) est ajoutée au milieu réactionnel. Cette deuxième quantité de composé de formule (XI) est préférentiellement comprise dans un domaine allant de 0,25 à 1,5 équivalents molaire par rapport au composé de formule (X), préférentiellement entre 0,25 et 0,75 équivalents molaires.

La réaction décrite ci-dessus peut être adaptée pour obtenir les composés de formule (I) à partir du composé de formule (IX). En particulier, le procédé de préparation du composé de formule (I) dans lequel Q est une nitroène comprend au moins une réaction du composé de formule (X) avec une hydroxylamine de formule $\text{NR}_4\text{R}_5\text{-OH}$ où R_4 et R_5 , identiques ou différents (de préférence différents), sont tels que définis précédemment, y compris leurs modes préférés.

Le composé de formule (X) peut être obtenu par un procédé de préparation comprenant au moins une réaction (b) de carbonatation du composé de formule (XII) en présence de CO_2 , d'un solvant organique SL2 et d'un catalyseur selon le schéma réactionnel suivant :



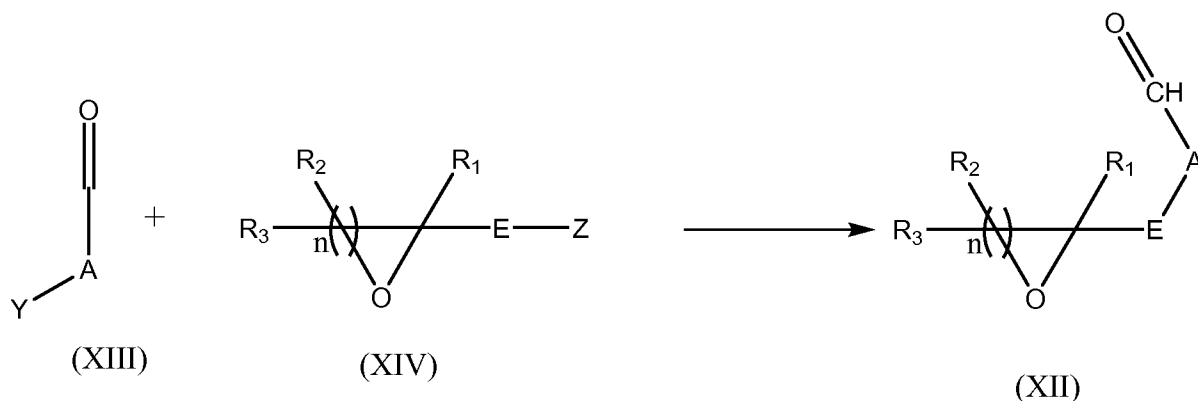
avec :

- A représente un cycle arènediyle, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes carbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- E représente un groupe divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- R_1 , R_2 et R_3 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ; et

- n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1.

Les modes préférés de A, E, R₁, R₂ et R₃ et n s'appliquent également au procédé de préparation d'un composé de formule (X) à partir d'un composé de formule (XII).

- 5 Le catalyseur peut être choisi dans le groupe constitué par les sels d'ammonium, les sels des métaux alcalino-terreux (comme par exemple les sels de zinc, les sels de cobalt), les sels des métaux pauvres (tels que les sels d'aluminium, les sels de titane, les sels d'étain). De préférence le catalyseur est un sel d'ammonium, plus préférentiellement est choisi dans le groupe constitué par le tétrabuylammonium (TBAB) et le bromure de tétrabutylammonium.
- 10 Le solvant organique SL2 est choisi parmi les solvant chlorés et les solvants de type ester, éther, alcool, amide, plus préférentiellement est choisi parmi le dichlorométhane, le trichlorométhane, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'éther diéthylique, l'isopropanol et l'éthanol, le N,N-diméthylformamide (DMF), le 1,4-dioxane ; encore plus préférentiellement est choisi parmi le DMF et le 1,4-dioxane.
- 15 Le composé de formule (XII) peut être obtenu par un procédé de préparation comprenant au moins une réaction (a) du composé de formule (XIII) avec un composé de formule (XIV) en présence d'au moins une base et à une température allant de 20°C à 150°C selon le schéma réactionnel suivant :



20 avec :

- A représente un cycle arènediyle, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes carbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- E représente un groupe divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1,
- Y représente un groupe nucléophile, et
- Z représente un groupe nucléofuge.

Les modes préférés de A, E, R₁, R₂ et R₃ et n s'appliquent également au procédé de préparation d'un composé de formule (XII) à partir des composés de formule (XIII) et (XIV).

On entend par « groupe nucléofuge » un groupe partant.

- 5 On entend « par groupe nucléophile » un composé comprenant au moins un atome porteur d'un doublet libre ou d'un atome chargé négativement.

De manière préférée, le groupe Y est choisi parmi les fonctions hydroxyle, thiol, amine primaire et amine secondaire.

Le groupe Z peut être choisi parmi le chlore, le brome, l'iode, le fluor, le groupe mésylate, le groupe tosylate, le groupe acétate, et le groupe trifluorométhylsulfonate.

- 10 Plus préférentiellement, le groupe Y est la fonction hydroxyle et le groupe Z est le chlore.

La réaction entre le composé de formule (XIII) et celui de formule (XIV) est réalisée en présence d'au moins une base et à une température allant de 20°C à 150°C.

La base peut être choisie parmi les alcoolates alcalins, les carbonates alcalins, les carbonates alcalino-terreux, les hydroxydes alcalins, les hydroxydes alcalino-terreux et leurs mélanges.

- 15 Préférentiellement, la base est choisie parmi le méthanolate de sodium, le carbonate de potassium et la soude, plus préférentiellement le carbonate de potassium.

Préférentiellement, la quantité molaire de base est de 1,5 à 8 équivalents molaires, de préférence de 2 à 6 équivalents molaires par rapport à la quantité molaire de composé de formule (XIII).

- 20 Selon un mode de réalisation, il est possible d'ajouter un ou plusieurs catalyseurs choisi parmi un catalyseur de type sel d'argent (I), un catalyseur de transfert de phase de type ammonium quaternaire, et leur mélanges.

Les composés de formule (XIII) et (XIV) tels que définis ci-dessus sont disponibles commercialement auprès de fournisseurs tels que Sigma –Aldrich, Merk etc.

- 25 Selon un mode de réalisation préférentiel, le procédé de préparation d'un composé de formule (VI) comprend au moins les réactions successives suivantes : la réaction (c) suivit de la réaction (d) telles qu'elles ont été définies précédemment. Plus préférentiellement encore dans ce mode de réalisation, l'ajout de la quantité totale d'hydroxylamine est effectué en deux fois dans la réaction (c).

- 30 Selon un autre mode de réalisation préférentiel, le procédé de préparation d'un composé de formule (VI) comprend au moins les réactions successives suivantes : la réaction (a) suivi de la réaction (b) suivi de la réaction (c) puis suivi la réaction (d) telles qu'elles ont été définies précédemment. Plus préférentiellement de mode de réalisation préférentiel, l'ajout de la quantité totale d'hydroxylamine est effectué en deux fois dans la réaction (c).

Le polymère, de préférence l'élastomère, plus préférentiellement l'élastomère diénique, modifié est obtenu par greffage d'au moins un composé de formule (I), en particulier du composé de formule (VI), sur au moins une insaturation de la chaîne dudit polymère initial, de préférence dudit élastomère, plus préférentiellement dudit élastomère diénique.

- 5 L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un polymère modifié, ledit procédé comprenant une étape de greffage sur un polymère initial comprenant au moins une insaturation d'un composé de formule (I), en particulier d'un composé de formule (VI), tels que définis-ci-dessus, y compris leurs modes de réalisation préférés, par cycloaddition [3+2] du groupement Q du composé de formule (I), respectivement du composé de formule (VI) sur
10 ladite insaturation.

- Le greffage du polymère se fait par réaction dudit polymère initial avec le groupement Q du composé de formule (I), de préférence du composé de (VI). Lors de cette réaction, ce groupement forme une liaison covalente avec la chaîne du polymère. Le greffage du composé de formule (I), en particulier du composé de formule (VI), est effectué par cycloaddition
15 [3+2] du groupement Q et une insaturation de la chaîne du polymère initial. Un mécanisme de la cycloaddition [3+2] peut être trouvé dans le document WO2012/007441.

- Selon l'invention, le polymère porte le long de la chaîne polymère principale un ou plusieurs groupes pendants issus de la réaction de greffage des composés de formule (I), en particulier du composé de formule (VI), tels que définis ci-dessus. Avantageusement, ces groupes
20 pendants sont répartis le long de la chaîne polymère principale de façon aléatoire.

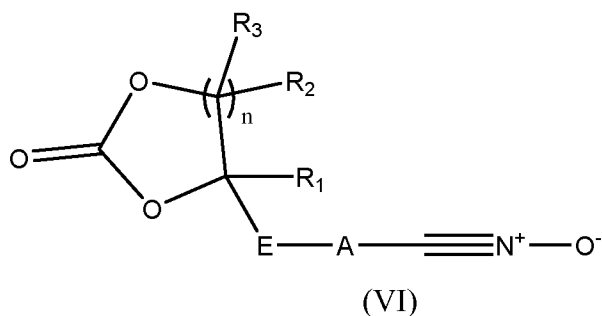
Selon un mode de réalisation préféré, le taux molaire de greffage du composé de formule (I), en particulier du composé de formule (VI), est compris dans un domaine allant de 0,01 % à 15 %, de préférence de 0,05 % à 10 %, plus préférentiellement de 0,07 à 5 %.

- Par « taux molaire de greffage » on entend le nombre de mol de composé de formule (I), en
25 particulier du composé de formule (VI), greffé sur le polymère pour 100 moles d'unité monomère constituant le polymère. Le taux molaire de greffage peut être déterminé par les méthodes conventionnelles d'analyses des polymères, telles que par exemple l'analyse RMN ¹H.

- Le greffage du composé de formule (I), en particulier du composé de formule (VI), sur le
30 polymère initial, peut être réalisé en masse, par exemple dans un mélangeur interne ou dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres. Il peut aussi être réalisé en solution, en continu ou en discontinu. Le polymère ainsi modifié peut être séparé de sa solution par tout type de moyen connu par l'homme du métier et en particulier par une opération de stripping à la vapeur d'eau.

- 35 De préférence dans le procédé de l'invention, le polymère initial est un élastomère, plus préférentiellement encore est un élastomère diénique.

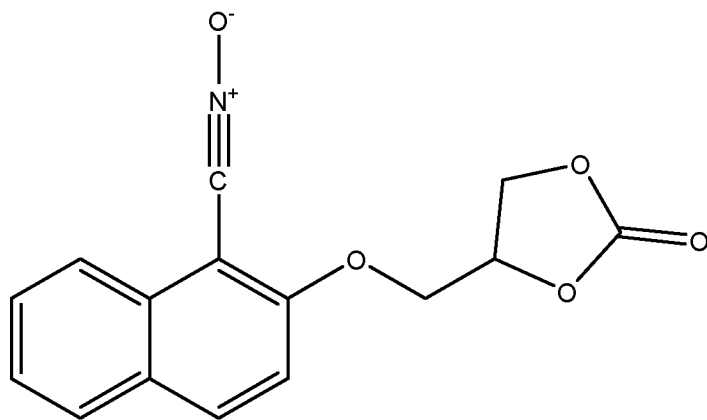
Plus préférentiellement dans le procédé de l'invention, le composé de formule (I) est choisi parmi les composés de formule (VI)



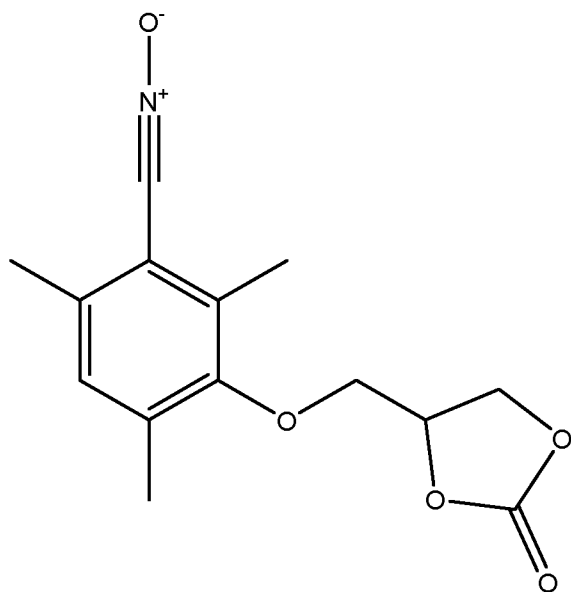
dans laquelle :

- A représente un cycle arènediyle, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes carbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- E représente un groupe divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1.

Plus préférentiellement encore dans le procédé de l'invention, le composé de formule (I), en particulier le composé de formule (VI), est choisi dans le groupe constitué par le composé de formule (VII) et le composé de formule (VIII)



(VII)



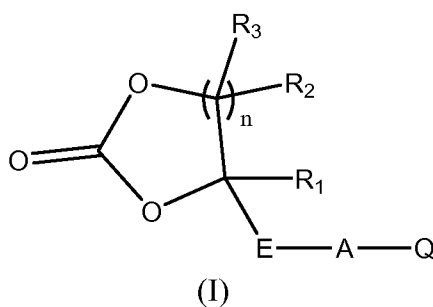
(VIII)

5 L'invention a également pour objet une composition comprenant au moins un polymère modifié tel que décrit ci-dessus et au moins un additif.

Les additifs utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être des plastifiants (tels que des huiles plastifiantes et/ou des résines plastifiantes), des charges (renforçantes ou non renforçantes) des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (telles que décrites
10 par exemple dans la demande WO 02/10269), un système de réticulation, par exemple à base de soufre et autres agents de vulcanisation, et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimide.

En plus, des objets décrits précédemment, l'invention concerne au moins l'un des objets décrits aux points suivants :

1. Polymère modifié obtenu par greffage d'au moins un composé de formule (I) sur au moins
15 une insaturation de la chaîne d'un polymère initial



(I)

dans laquelle :

- Q représente un dipôle comprenant au moins un atome d'azote ;
- A représente un cycle arène-diyle, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des

autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes ;

– E représente un groupe de liaison divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;

5 – R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ; et

– n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1.

10 2. Polymère modifié selon le point précédent, dans lequel le polymère initial est un élastomère, de préférence un élastomère diénique.

3. Polymère modifié selon le point 2, dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène-monomère diène, le caoutchouc butyle, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

15 4. Polymère modifié selon le point 2, dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène-monomère diène, le caoutchouc butyle et le mélange de ces caoutchouc.

20 5. Polymère modifié selon le point 2, dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

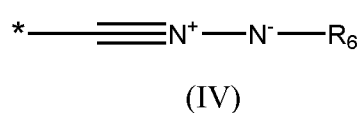
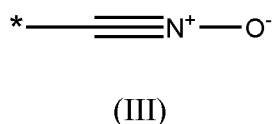
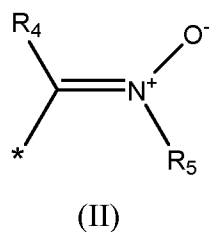
6. Polymère modifié selon le point 2, dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

25 7. Polymère modifié selon le point 2, dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de styrène-butadiène, les copolymères d'isobutène-isoprène, les copolymères d'éthylène-butadiène, les copolymères d'isoprène-styrène, les copolymères d'isoprène-butadiène, les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène et les mélanges de ces élastomères.

30 8. Polymère modifié selon l'un quelconque des points 1 à 7, dans lequel le taux molaire de greffage du composé de formule (I) est compris dans un domaine allant de 0,01 % à 15 %, de préférence de 0,05 % à 10 %, plus préférentiellement de 0,07 à 5 %.

9. Polymère modifié selon l'un quelconque des points 1 à 8, dans lequel le groupement Q est choisi parmi le groupe constitué par l'oxyde de nitrile, la nitrone et la nitrile imine.

35 10. Polymère modifié selon le point 9, dans lequel le groupement Q est un groupe de formule (II), (III) ou (IV)

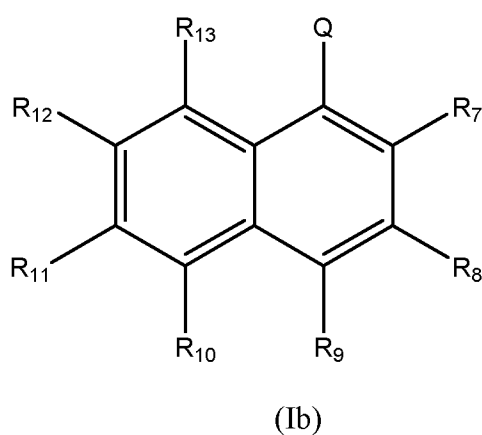
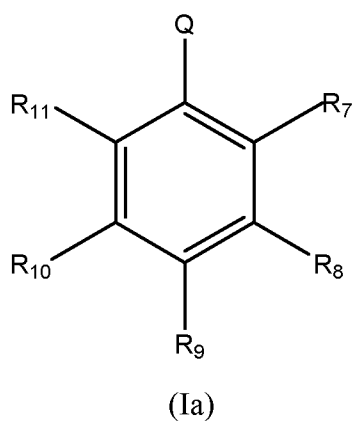


dans lesquelles :

- le symbole * représente le rattachement de Q à A ; et
- R₄, R₅ et R₆ sont choisis indépendamment parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié, un cycloalkyle en C₃-C₃₀ éventuellement substitué par une chaîne hydrocarbonée, un aryle en C₆-C₂₀ éventuellement substitué par une chaîne hydrocarbonée.

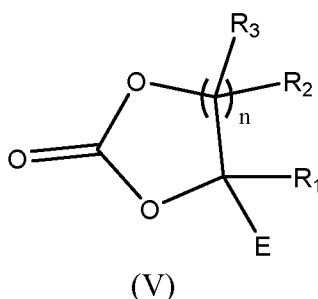
11. Polymère modifié selon l'un quelconque des points 1 à 10, dans lequel le groupement A est un cycle arènediyle en C₆-C₁₄ éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes.

12. Polymère modifié selon le point 11, dans lequel le composé de formule (I) est choisi parmi les composés de formule (Ia) et (Ib)



dans lesquelles :

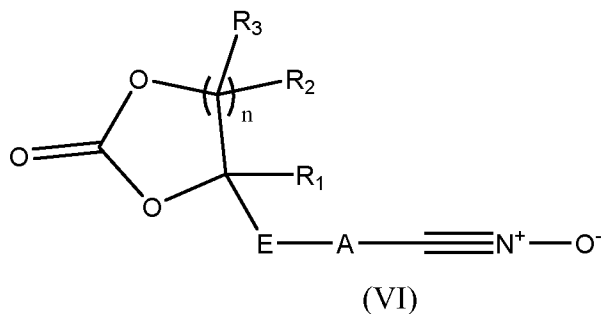
- le groupement Q est tel que défini selon l'une quelconque des points 1, 9 et 10 ;
- un groupement choisi parmi R₇ à R₁₁ de la formule (Ia) et un groupement choisi parmi R₇ à R₁₃ de la formule (Ib) désigne le groupe de formule (V) suivante :



dans laquelle :

- n, E, R₁, R₂ et R₃ sont tels que définis ci-dessus,
- les quatre autres groupements de la formule (Ia) et les six autres groupements de la formule (Ib), identiques ou différents, représentent indépendamment les uns les autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, de préférence saturée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes.

13. Polymère modifié selon le point 10, dans lequel le composé de formule (I) est choisi parmi les composés de formule (VI)



dans laquelle :

- A représente un cycle arènediyle, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes carbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- E représente un groupe divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1.

14. Polymère modifié selon le point 13, dans lequel le groupement A est un cycle arènediyle en C₆-C₁₄ éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes.

15. Polymère modifié selon l'un quelconque des points 1 à 14, dans lequel n= 1, 2, 3 ou 4, préférentiellement n=1 ou 2, plus préférentiellement n=1.

16. Polymère modifié selon l'un quelconque des points 1 à 15, dans lequel le groupement E est choisi parmi une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, de préférence saturée en C₁-C₂₄, préférentiellement en C₁-C₁₀, plus préférentiellement en C₁-C₆ éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène.

17. Polymère modifié selon l'un quelconque des points 1 à 16, dans lequel groupement E est choisi dans le groupe constitué par –R– ou –OR– où R est un alkylène en C₁-C₂₄, de préférence en C₁-C₁₀, plus préférentiellement en C₁-C₆.

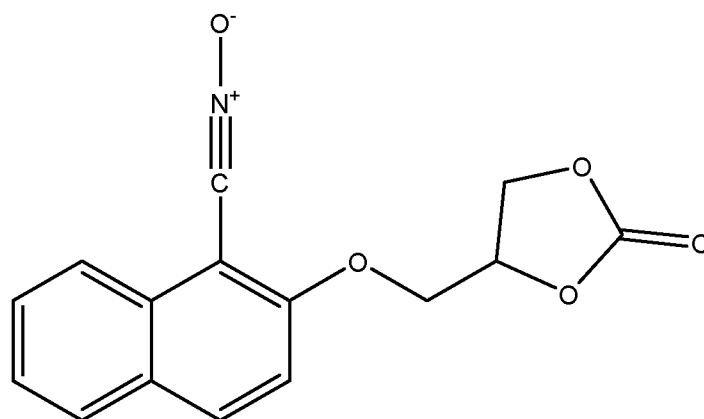
18. Polymère modifié selon l'un quelconque des points 1 à 17, dans lequel le groupement E est choisi parmi $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ et $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

19. Polymère modifié selon l'un quelconque des points 1 à 18, dans lequel les groupes R_1 , R_2 , R_3 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{24} , préférentiellement en C_1-C_{10} , plus préférentiellement en C_1-C_6 .

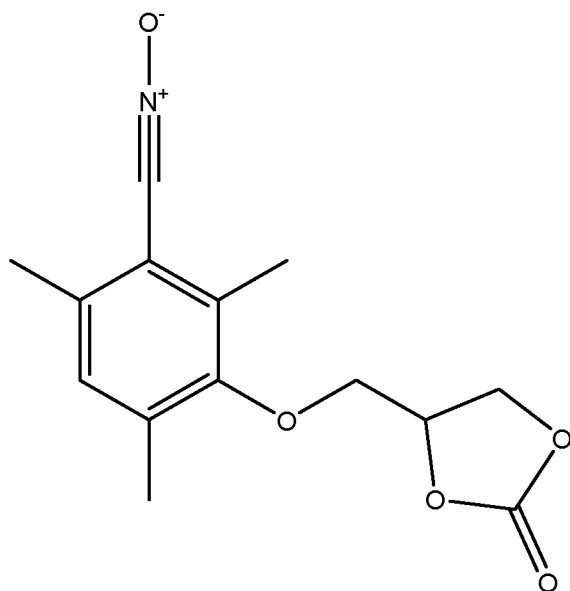
20. Polymère modifié selon l'un quelconque des points 1 à 19, dans lequel le groupe R_1 est un atome d'hydrogène et les groupes R_2 et R_3 , identiques ou différents, sont des alkyles linéaires ou ramifiés en C_1-C_{24} , préférentiellement en C_1-C_{10} , plus préférentiellement en C_1-C_6 .

21. Polymère modifié selon l'un quelconque des points 1 à 20, dans lequel les groupes R_1 , R_2 et R_3 sont un atome d'hydrogène.

22. Polymère modifié selon l'un quelconque des points 13 à 21, dans lequel le composé de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le composé de formule (VII) et le composé de formule (VIII)



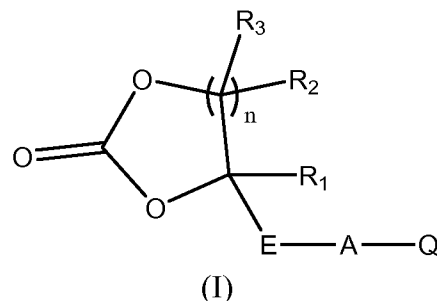
(VII)



(VIII)

23. Procédé de préparation d'un polymère modifié, ledit procédé comprenant une étape de greffage sur un polymère initial comprenant au moins une insaturation d'un composé de

5 formule (I)



dans laquelle :

- Q représente un dipôle comprenant au moins un atome d'azote ;
- A représente un cycle arènediyle, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- E représente un groupe de liaison divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1,

par cycloaddition [3+2] du groupement Q du composé de formule (I) sur ladite insaturation.

24. Procédé selon le point 23, dans lequel le polymère comportant au moins une insaturation est un élastomère, de préférence un élastomère diénique.

25. Procédé selon le point 24, dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène-monomère diène, le caoutchouc butyle, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

26. Procédé selon le point 24, dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène-monomère diène, le caoutchouc butyle et le mélange de ces caoutchouc.

27. Procédé selon le point 24, dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

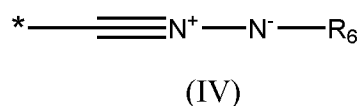
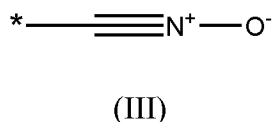
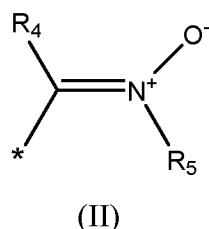
28. Procédé selon le point 24, dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

29. Procédé selon le point 24, dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de styrène-butadiène, les copolymères d'éthylène-butadiène, les copolymères d'isobutène-isoprène, les copolymères d'isoprène-styrène, les copolymères d'isoprène-butadiène, les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène et les mélanges de ces élastomères.

30. Procédé selon l'un quelconque des points 23 à 29, dans lequel le taux molaire de greffage du composé de formule (I) est compris dans un domaine allant de 0,01 % à 15 %, de préférence de 0,05 % à 10 %, plus préférentiellement de 0,07 à 5 %.

31. Procédé selon l'un quelconque des points 23 à 30, dans lequel le groupement Q est choisi parmi le groupe constitué par l'oxyde de nitrile, la nitron et la nitrile imine.

32. Procédé selon le point 31, dans lequel le groupement Q est un groupe de formule (II), (III) ou (IV)

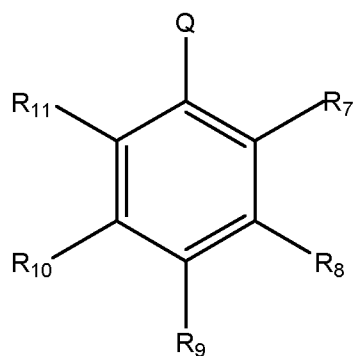


dans lesquelles :

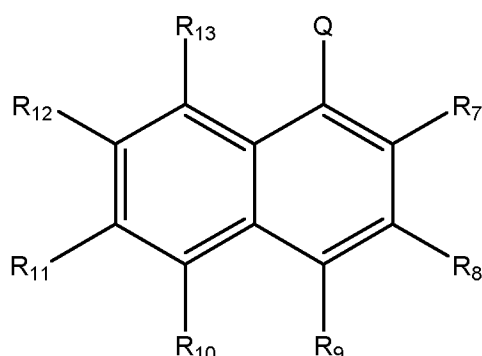
- le symbole * représente le rattachement de Q à A ; et
- R₄, R₅ et R₆ sont choisis indépendamment parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié, un cycloalkyle en C₃-C₃₀ éventuellement substitué par une chaîne hydrocarbonée, un aryle en C₆-C₂₀ éventuellement substitué par une chaîne hydrocarbonée.

33. Procédé selon l'un quelconque des points 23 à 33, dans lequel le groupement A est un cycle arènediyle en C₆-C₁₄ éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes.

34. Procédé selon le point 33, dans lequel le composé de formule (I) est choisi parmi les composés de formule (Ia) et (Ib)



(Ia)



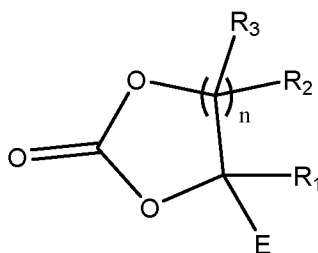
(Ib)

dans lesquelles :

- le groupement Q est tel que défini selon l'un quelconque des points 23, 31 et 32;
- un groupement choisi parmi R₇ à R₁₁ de la formule (Ia) et un groupement choisi

5

parmi R₇ à R₁₃ de la formule (Ib) désigne le groupe de formule (V) suivante :



(V)

dans laquelle :

- n, E, R₁, R₂ et R₃ sont tels que définis au point 1,
- les quatre autres groupements de la formule (Ia) et les six autres groupements de la

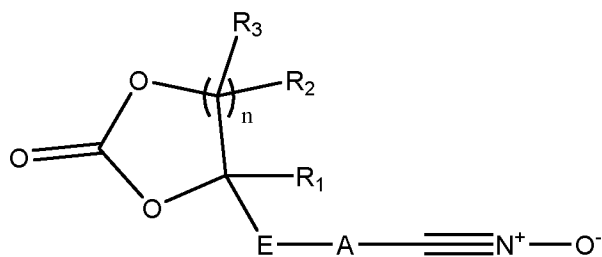
10

formule (Ib), identiques ou différents, représentent indépendamment les uns les autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, de préférence saturée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes.

35. Procédé selon le point 32, dans lequel le composé de formule (I) est choisi parmi les

15

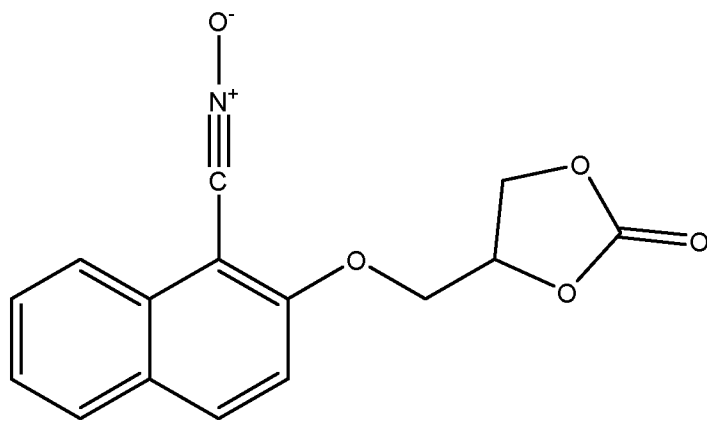
composés de formule (VI)



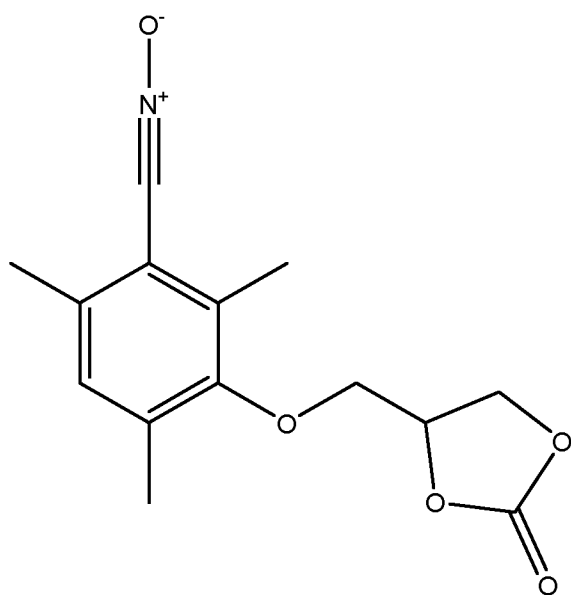
(VI)

dans laquelle :

- A représente un cycle arènediyle, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes carbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes ;
 - E représente un groupe divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
 - R_1 , R_2 et R_3 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ; et
 - n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1.
36. Procédé selon le point 35, dans lequel le groupement A est un cycle arènediyle en C_6 - C_{14} éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes.
37. Procédé selon l'un quelconque des points 23 à 36, dans lequel $n = 1, 2, 3$ ou 4, préférentiellement $n = 1$ ou 2, plus préférentiellement $n = 1$.
38. Procédé selon l'un quelconque des points 23 à 37, dans lequel le groupement E est choisi parmi une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, de préférence saturée en C_1 - C_{24} , préférentiellement en C_1 - C_{10} , plus préférentiellement en C_1 - C_6 éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène.
39. Procédé selon l'un quelconque des points 23 à 38, dans lequel le groupement E est choisi dans le groupe constitué par $-R-$ ou $-OR-$ où R est un alkylène en C_1 - C_{24} , de préférence en C_1 - C_{10} , plus préférentiellement en C_1 - C_6 .
40. Procédé selon l'un quelconque des points 23 à 39, dans lequel le groupement E est choisi parmi $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-O-CH_2-$, $-O-CH_2-CH_2-$, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-$ et $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$
41. Procédé selon l'un quelconque des points 23 à 40, dans lequel les groupes R_1 , R_2 , R_3 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{24} , préférentiellement en C_1 - C_{10} , plus préférentiellement en C_1 - C_6 .
42. Procédé selon l'un quelconque des points 23 à 41, dans lequel le groupe R_1 est un atome d'hydrogène et les groupes R_2 et R_3 , identiques ou différents, sont des alkyles linéaires ou ramifiés en C_1 - C_{24} , préférentiellement en C_1 - C_{10} , plus préférentiellement en C_1 - C_6 .
43. polymère modifié selon l'un quelconque des points 23 à 42, dans lequel les groupes R_1 , R_2 et R_3 sont un atome d'hydrogène.
44. Procédé selon l'un quelconque des points 35 à 43, dans lequel le composé de formule (V) est choisi dans le groupe constitué par le composé de formule (VII) et le composé de formule (VIII)



(VII)



(VIII)

45. Composition comprenant au moins un polymère modifié tel que défini à l'un quelconque
10 des points 1 à 22 et au moins un additif.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLES

Détermination de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse T_g des polymères sont mesurées au moyen d'un calorimètre différentiel (« Differential Scanning Calorimeter ») selon la norme ASTM D3418-08.

Caractérisations des molécules

- 5 L'analyse structurale ainsi que la détermination des puretés molaires des molécules de synthèse sont réalisées par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 3 400 MHz BRUKER équipé d'une sonde « large bande BBFO-zgrad 5 mm ». L'expérience RMN ^1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 3 secondes entre chacune des 64 acquisitions. Les échantillons sont solubilisés dans un solvant deutéré, le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO) sauf indication contraire. Le solvant deutéré est également utilisé pour le signal de « lock ». Par exemple, la calibration est réalisée sur le signal des protons du DMSO deutéré à 2,44 ppm par rapport à une référence TMS à 0 ppm. Le spectre RMN ^1H couplé aux expériences 2D HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ et HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ permettent la détermination structurale des molécules (cf tableaux d'attribution). Les quantifications molaires sont réalisées à partir du spectre RMN 1D ^1H quantitatif.

Molécules greffée sur élastomère diénique

- La détermination du taux molaire du composé greffé testé sur un élastomère diénique est réalisée par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre 500 MHz BRUKER équipé d'une sonde « CryoSonde BBFO-zgrad-5 mm ». L'expérience RMN ^1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. Les échantillons sont solubilisés dans un solvant deutéré, le chloroforme deutéré (CDCl_3) sauf indication contraire dans le but d'obtenir un signal de « lock ». Des expériences RMN 2D ont permis de vérifier la nature du motif greffé grâce aux déplacements chimiques des atomes de carbone et de proton.

- 25 Mesure des masses molaires moyennes en nombre (M_n), en poids (M_w) et de l'indice de polydispersité des élastomères diéniques.

- On utilise la chromatographie d'exclusion stérique ou SEC (Size Exclusion Chromatography). La SEC permet de séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux. Les macromolécules sont séparées suivant leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses molaires d'un élastomère. À partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) peuvent être déterminées et l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$) calculé via un étalonnage dit de MOORE.

- 35 Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de l'élastomère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé à une concentration d'environ 1 g/l, dans du chloroforme ou dans le mélange suivant : tétrahydrofurane + 1 % vol. de diisopropylamine + 1 % vol. de triéthylamine + 1 % vol. d'eau distillée (% vol. = % volume). Puis, la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 μm avant injection.

L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS alliance ». Le solvant d'élution est le mélange suivant : tétrahydrofurane + 1 % vol. de diisopropylamine + 1 % vol. de triéthylamine ou du chloroforme selon le solvant utilisé pour la mise en solution de l'élastomère. Le débit est de 0,7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales « STYRAGEL HMW7 », « STYRAGEL HMW6E » et deux « STYRAGEL HT6E ».

Le volume injecté de la solution de l'échantillon de l'élastomère est 100 µL. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » de longueur d'onde 810 nm. Le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système «WATERS EM POWER».

Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée à partir de polystyrènes étalons commerciaux « PSS READY CAL-KIT ».

Essai de traction :

Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture après cuisson. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en première élongation (i.e., sans cycle d'accommodation) les modules sécants vrais (i.e., calculés en se ramenant à la section réelle de l'éprouvette), exprimés en MPa, à 100 % d'allongement (modules notés M100), à 300 % d'allongement (M300). Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température et d'hygrométrie (23°C ± 2°C, 50 % ± 5 % d'humidité relative).

Les résultats sont indiqués en base 100 ; la valeur arbitraire 100 étant attribuée au témoin pour calculer et comparer ensuite M100 des différents échantillons testés. La valeur en base 100 pour l'échantillon à tester est calculée selon l'opération : (valeur de M100 de l'échantillon à tester/valeur de M100 du témoin) × 100. On effectue le même calcul pour M300 et pour le rapport M300/M100. On s'intéresse en particulier au rapport M300/M100, qui donne une indication des propriétés de renforcement. Plus la valeur du rapport M300/M100 est élevée, plus les propriétés de renforcement sont améliorées.

Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques ΔG^* et $\tan(\delta)_{\max}$ sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz à 60°C. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1 % à 100 % (cycle aller) puis de 100 % à 0,1 % (cycle retour).

On effectue également ces mêmes mesures à une température de 100°C.

Les résultats exploités sont l'écart de module complexe de cisaillement dynamique entre les valeurs 0,1% et 100% de déformation à 60°C (ΔG^* à 60°C retour ; effet Payne) et le facteur de perte $\tan(\delta)$.

Pour le cycle aller, on indique la valeur maximale de $\tan(\delta)$ à 60°C noté $\tan(\delta)_{\max}$ à 60°C aller.

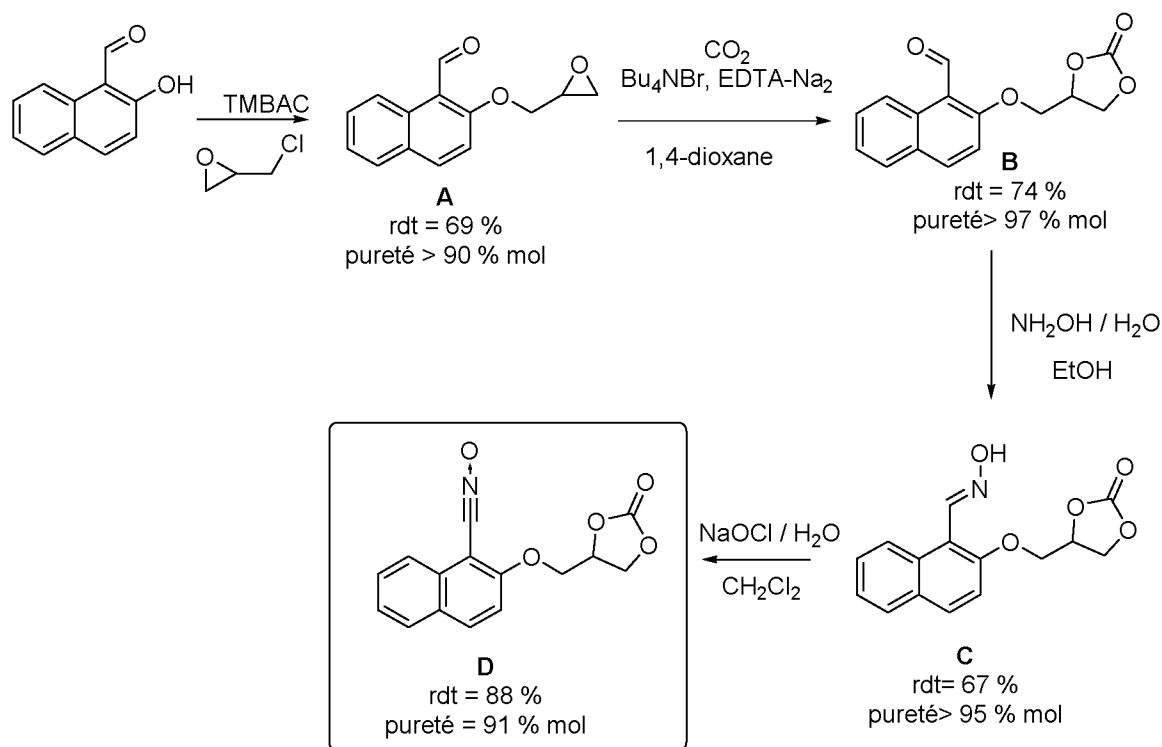
- 5 Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan(\delta)$ à 100°C noté $\tan(\delta)_{\max}$ à 100°C retour. Les résultats sont indiqués en base 100 ; la valeur arbitraire 100 étant attribuée au témoin pour calculer et comparer ensuite $\tan(\delta)_{\max}$ à 60°C aller des différents échantillons testés. La valeur en base 100 pour l'échantillon à tester est calculée selon l'opération : (valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ à 60°C aller de l'échantillon à tester / valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ à 60°C aller du témoin) $\times$ 100. De
- 10 cette façon, un résultat inférieur à 100 indique une diminution de l'hystérèse (donc une amélioration des propriétés hystérétiques) qui correspond à une amélioration de la performance de résistance au roulement.

Le même calcul est effectué pour les valeurs de $\tan(\delta)_{\max}$ à 100°C retour et (ΔG^* à 60°C retour) afin d'exprimer les résultats en base 100.

- 15 Un résultat inférieur à 100 pour ΔG^* à 60°C retour indique une meilleure dispersion de la charge renforçante dans la composition de caoutchouc.

I-Synthèse des composés D et I

I-A/ Synthèse du composé D : Oxyde de 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)-1-naphthonitrile



L'oxyde de 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthonitrile est synthétisé en 4 étapes qui sont décrites ci-après. Tous les composés chimiques utilisés lors de cette synthèse proviennent de « Sigma Aldrich ».

Étape 1 : préparation du 2-(oxiran-2-ylméthoxy)-1-naphthaldéhyde (composé A)

- 5 Une solution de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde (35,0 g ; 0,203 mol,) dans l'épichlorohydrine (270 ml ; 320,0 g ; 3,456 mol ; 17 Eq.) est chauffée pendant 3-5 minutes à une température de 130°C, puis, du chlorure de triméthylbenzylammonium (TMBAC ; 3,8 g ; 0,020 mol ; 0,1 Eq.) est ajouté. Le milieu réactionnel est chauffé jusqu'à ébullition (température du bain = 130-134°C) et agité à cette température pendant 15 minutes. Après cette période, la solution
- 10 est refroidie à 30-40°C, puis 400 ml de chloroforme sont ajoutés. La solution organique est lavée 4 fois par 150 ml d'eau et la phase organique est séparée puis concentrée sous pression réduite (11 mbar, température du bain = 50°C) pour conduire à 76,58 g d'une huile. Ce résidu huileux est repris par 90 ml de 2-propanol et le mélange est agité pendant 5 à 10 min. La suspension obtenue est ensuite placée pendant 4-5 heures à -18°C. Le précipité obtenu est
- 15 alors filtré et lavé sur le filtre par du 2-propanol froid (T = - 18°C) (3 fois 20 ml). Le produit est séché à température ambiante et sous pression atmosphérique.

Un solide blanc de point de fusion 94,0-97,5°C est obtenu avec un rendement de 69 % (32,13 g ; 0,141 mol). La pureté molaire est supérieure à 90 % (RMN ¹H).

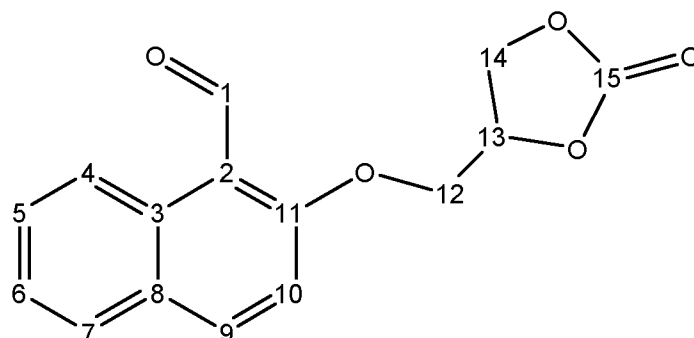
- 20 Le 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde est commercial. Il peut par exemple être obtenu chez « Sigma Aldrich » (CAS 708-06-5).

Étape 2 : Synthèse du 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthaldéhyde (composé B)

- Le composé A, 2-(oxiran-2-ylméthoxy)-1-naphthaldéhyde (16,5 g ; 72,3 mmol), est mélangé avec du bromure de tétrabutylammonium (1,17 g ; 3,61 mmol ; 0,05 Eq.) et de l'acide d'éthylènediaminetétraacétique dihydrate sodique (1,17 g ; 3,14 mmol ; 0,04 Eq.) dans 500 ml
- 25 de 1,4-dioxane. Ce mélange est chauffé à 100°C (température bain) sous atmosphère de CO₂ pendant 14-16 heures. Du CO₂ est additionné périodiquement par barbotage du milieu pour garder la pression de CO₂ constante. Après retour du mélange à température ambiante, le précipité est filtré et lavé sur filtre par du 1,4-dioxane (2 fois 10 ml). Le filtrat est concentré sous pression réduite (75 mbar, température bain 45°C) jusqu'à obtenir un résidu visqueux
- 30 (41,23 g). De l'acétate d'éthyle (20 ml) et de l'éther de pétrole (30 ml) sont ajoutés (fraction volumique 40/60). Après 10-15 min d'agitation à température ambiante, le précipité obtenu est filtré et lavé sur filtre par un mélange d'acétate d'éthyle/éther de pétrole (2 fois par un mélange d'acétate d'éthyle/éther de pétrole : 5 ml/10 ml), puis par de l'eau (3 fois 10 ml) et enfin par de l'éther de pétrole (20 ml). Un solide blanc (16,85 g) est obtenu avec un
- 35 rendement de 86 %.

Ce solide est ensuite dissous dans de l'alcool éthylique (100 ml). Après 10 min agitation à température d'ébullition puis retour à température ambiante (23°C), le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à +4°C et conservé à cette température pendant 15-20 heures. Le précipité est filtré et lavé sur filtre par de l'éthanol (2 fois 10 ml) puis séché sous air à température

ambiante. Le produit désiré (poudre blanche de point de fusion 158-159°C) est obtenu avec un rendement de 74 % (14,52 g ; 53,33 mmol) et une pureté molaire supérieure à 97 %.



5

[Table 1]

N°	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$
1	10,68	190,8
2	/	116,0
3	/	130,5
4	9,04	123,9
5	7,60	129,8
6	7,43	124,9
7	7,90	128,5
8	/	128,4
9	8,25	137,9
10	7,52	114,5
11	/	162,6
12	4,49-4,59	69,1
13	5,23	74,6
14	4,50-4,63	66,1
15	/	154,7

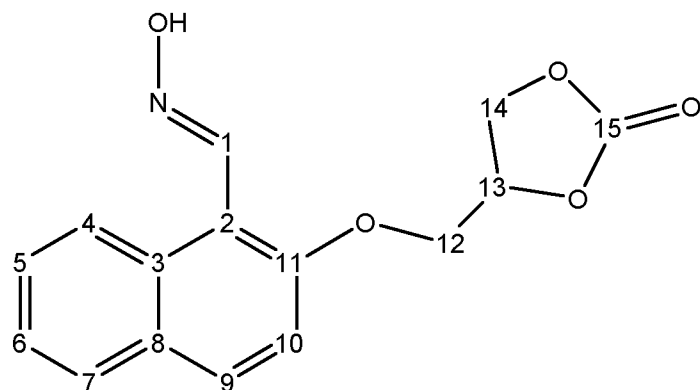
Solvant : DMSO

Étape 3 : Synthèse de l'oxime 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthaldéhyde (composé C)

- 10 À une solution du composé B, 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthaldéhyde (5,00 g ; 18,37 mmol), dans l'éthanol (50 ml) à 35°C (température bain) est ajoutée une solution d'hydroxylamine (50 % en solution dans l'eau ; 1,82 g ; 27,5 mmol ; 1,5 Eq.) dans

l'éthanol (5 ml). Le milieu réactionnel est chauffé jusqu'à 40°C puis agité à cette température pendant 8 heures. Un deuxième ajout de solution d'hydroxylamine (50 % en solution dans l'eau ; 0,61 g ; 9,2 mmol ; 0,5 Eq.) dans l'éthanol (25 ml) est réalisé. Le milieu réactionnel est agité à 40°C pendant 7 heures. Après de refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est dilué par addition d'eau à 0°C (450 ml) sur une période de 15-20 minutes. Après 10 minutes d'agitation, le précipité est filtré et lavé sur filtre par de l'eau (2 fois 10 ml).

Un solide blanc de point de fusion 182-183°C est obtenu avec un rendement de 67 % (3,52 g ; 12,25 mmol) et de pureté molaire supérieure à 95 %.



10

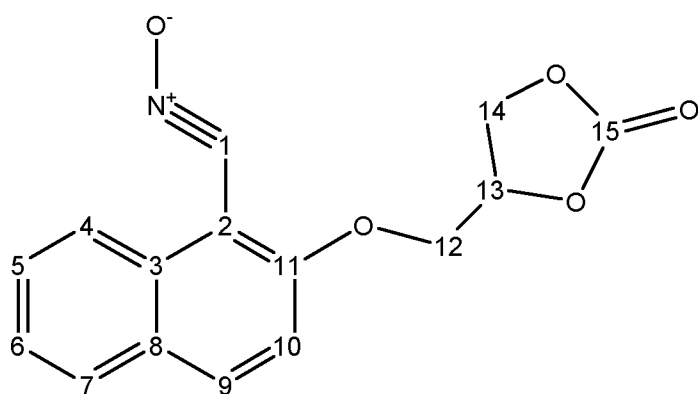
[Table 2]

N°	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$
1	8,60	144,8
2	/	114,2
3	/	130,7
4	8,82	125,7
5	7,49	127,6
6	7,37	124,
7	7,85	128,3
8	/	129,1
9	7,95	131,5
10	7,42	114,6
11	/	154,9
12	4,36-4,46	69,0
13	5,17	74,8
14	4,41-4,62	65,9
15	/	154,7

Solvant : DMSO

Étape 4 : Synthèse de l'oxyde de 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthonitrile (composé D)

À une suspension d'oxime 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthaldéhyde (produit C) (3,42 g ; 11,91 mmol) dans le dichlorométhane (75 ml) à une température de +1°C est ajoutée au goutte à goutte une solution aqueuse de NaOCl dans l'eau (21,5 ml ; 19,05 mmol ; 1,6 Eq. ; solution en chlore actif > 4 %) pendant 3-5 minutes. Le milieu réactionnel est agité pendant 70-80 minutes à cette température. Le précipité est filtré et lavé sur filtre par du CH₂Cl₂ (10 ml), puis par de l'eau (2 fois 15 ml) et enfin par un mélange de dichlorométhane/éther de pétrole (fraction volumique 50/50) (10 ml/10 ml) Après séchage sous pression atmosphérique et à température ambiante, un solide blanc de point de fusion 157-158°C est obtenu avec un rendement de 88 % (2,976 g ; 10,43 mmol) et de pureté supérieure à 91 % molaire.



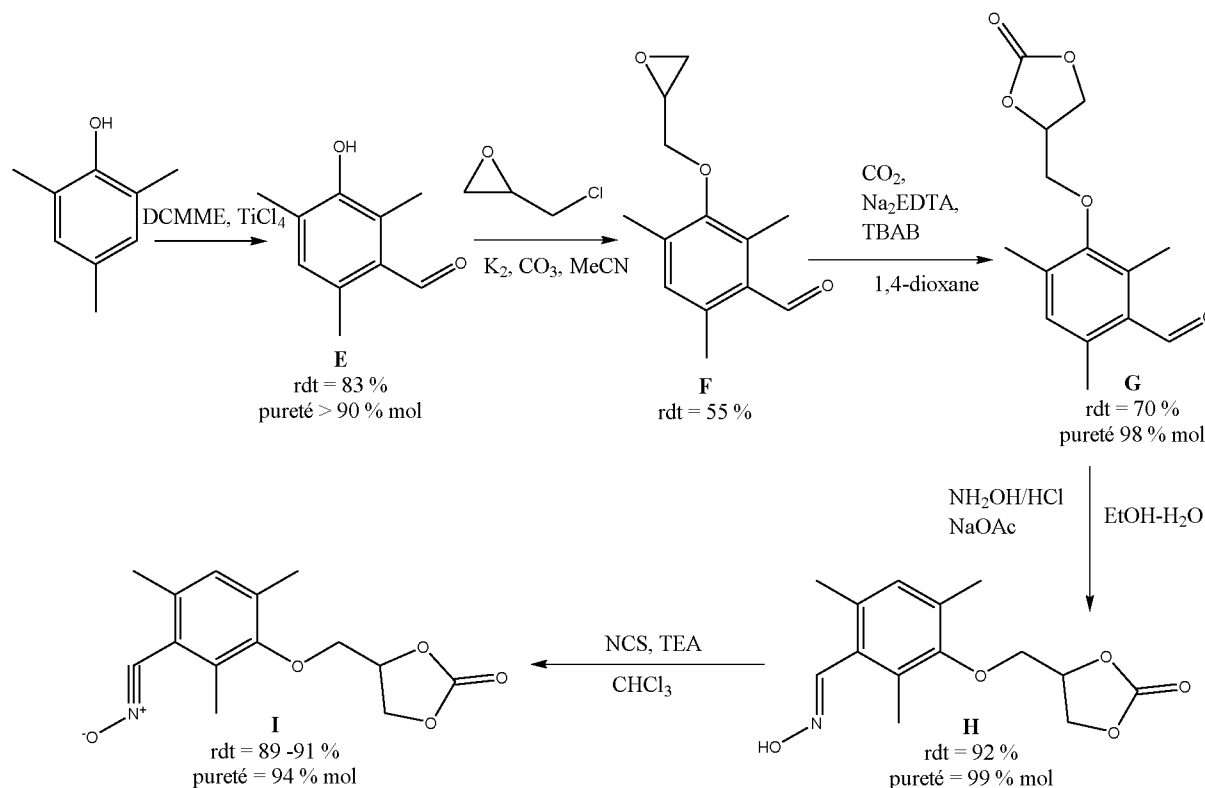
15 [Table 3]

N°	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$
1	/	/
2	/	95,6
3	/	133,2
4	7,87	123,3
5	7,64	129,1
6	7,47	125,2
7	7,96	128,7
8	/	128,3
9	8,14	133,3
10	7,53	114,2
11	/	159,9
12	4,49-4,60	68,9

13	5,19	74,6
14	4,41-4,62	65,8
15	/	154,6

Solvant DMSO

I-b/ Synthèse du composé I : oxyde de 2,4,6-triméthyl-3-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)benzonitrile



5

L'oxyde de 2,4,6-triméthyl-3-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)benzonitrile est synthétisé en 5 étapes décrites ci-après. Tous les composés chimiques utilisés lors de cette synthèse proviennent de chez « Sigma Aldrich ».

Etape 1 : Préparation du 3-hydroxy-2,4,6-triméthylbenzaldéhyde (composé E)

- 10 Ce composé peut être obtenu à partir du mésitol et du dichlorométhyl méthyl éther (DCMME) selon une procédure décrite dans l'article suivante: Yakubov, A.P.; Tsyganov, D.V.; Belen'kii, L.I.; Krayushkin, M.M. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of the Chemical Science (English Translation); vol. 40; nb. 7.2; (1991); p. 1427-1432; Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya; nb. 7; (1991); p. 1609-1615.
- 15 Le composé E ayant un point de fusion de 108-109°C est obtenu avec un rendement de 83 % et une pureté molaire supérieure à 90 % (RMN ^1H).

Le mésitol est commercial. Il peut être obtenu par exemple chez « Sigma-Aldrich » (CAS 527-60-6].

Etape 2 : Préparation du 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde (composé F)

5 Au mélange de composé E, le 3-hydroxy-2,4,6-triméthylbenzaldéhyde (30,00 g; 0,183 mol), et d'épichlorhydrine (42,3 g; 0,457 mol) dans l'acétonitrile (80 ml) est ajouté du potassium carbonate (37,9 g; 0,274 mol). Le milieu réactionnel est chauffé pendant 3 heures à la température de 60°C et ensuite pendant 2,5-3 heures à la température de 70°C. Après un refroidissement à une température de 40-50°C, le mélange réactionnel est dilué par un mélange d'eau (250 ml) et d'acétate d'éthyle (250 ml) et est agité pendant 10 minutes. La phase organique est séparée et lavée par d'eau (4 fois 100 ml). Le solvant est évaporé sous pression réduite (température bain = 40°C ; 12 mbar). Une huile jaune (39,116 g) est obtenue.

15 Après séparation par chromatographie sur colonne (SiO₂; acétate d'éthyle (AE) : éther de pétrole (PE) = 1:4) et récupération des fractions du produit d'intérêt ; les solvants sont évaporés sous pression réduite (température bain = 40°C ; 11 mbar). L'éther de pétrole (150 ml) est ajouté au résidu obtenu après évaporation et ce mélange est placé à -18°C pendant 2 heures. Le précipité obtenu est filtré, lavé par l'éther de pétrole (3 fois 25 ml) et enfin séché à l'air.

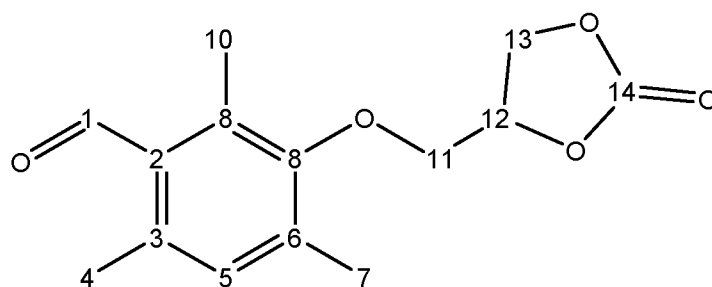
Un solide blanc (21,916g) est obtenu avec un rendement de 55 %.

20 *Étape 3 : Préparation du 2,4,6-triméthyl-3-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy) benzaldéhyde (Composé G)*

Le composé F, le 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde (5,00 g; 22,70 mmol) est mélangé avec du bromure de tétra-n-butylammonium (TBAB ; 0,366 g; 1,135 mmol) et Na₂EDTA dihydrate (0,422 g; 1,135 mmol) dans 100 ml de 1,4-dioxane à une température bain égale à 110°C sous atmosphère de CO₂. Du CO₂ est additionné périodiquement par barbotage du milieu pendant 7-8 heures pour garder la pression de CO₂ constante. La pression interne est maintenue par un ballon. Une conversion de 60-65% est atteinte au bout de 14 heures. Après refroidissement à une température de 60°C, le précipité est filtré et lavé par 1,4-dioxane (2 fois 5 ml). Le filtrat est concentré sous pression réduite (température bain = 50°C ; 30 mbar) pour conduire à 5,323 g d'une huile brune.

30 Après séparation par chromatographie sur colonne (SiO₂; acétate d'éthyle/éther de pétrole = 1:1) et récupération des fractions du produit d'intérêt, les solvants sont évaporés sous pression réduite (température bain = 40°C ; 20 mbar). L'éther de pétrole (5 ml) est ajouté pour provoquer une précipitation rapide. Le précipité est filtré, lavé par l'éther de pétrole (2 fois 5 ml) et enfin séché à l'air.

35 Un solide blanc (1,835 g) est obtenu avec un rendement de 31 %. La pureté molaire est supérieure à 98% (RMN ¹H).



[Table 4]

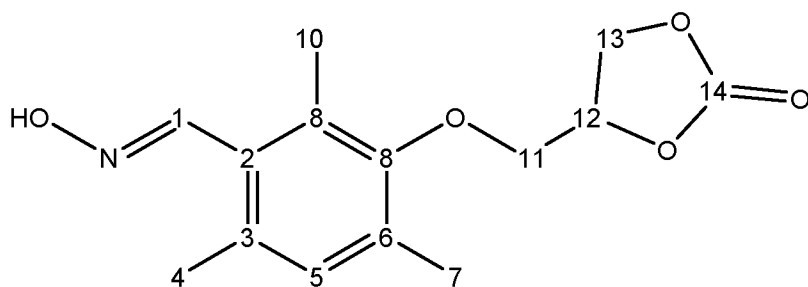
N°	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	10,38	193,7
2	/	131,5
3	/	136,3
4	2,41	19,3
5	6,96	131,7
6	/	136,3
7	2,20	16,1
8	/	152,7
9	/	133,1
10	2,39	11,7
11	3,92	71,3
12	5,07	75,3
13	4,41-4,60	65,8
14	/	154,8

Solvant DMSO

5 *Étape 4 : Préparation de l'oxime 2,4,6-triméthyl-3-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)benzaldéhyde (composé H)*

À une suspension de composé G, le 2,4,6-triméthyl-3-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)benzaldéhyde (1,200g; 4,54 mmol), dans de l'éthanol (50 ml), on ajoute, à température ambiante, une solution d'acétate de sodium (0,559 g; 6,81 mmol) et d'hydrochlorure d'hydroxylamine (0,473 g; 6,81 mmol) dans d'eau (50 ml). Le mélange réactionnel est agité pendant 3 heures à température ambiante. Ensuite, on ajoute un volume d'eau à 0°C (50 ml) et on laisse agiter pendant 15 minutes supplémentaires. Le précipité obtenu est filtré, lavé par d'eau (3 fois 30 ml) et séché à l'air.

Un solide blanc (1,161 g) ayant un point de fusion de 144-145°C est obtenu avec un rendement de 92 %. La pureté molaire est supérieure à 98 % (RMN ^1H).



[Table 5]

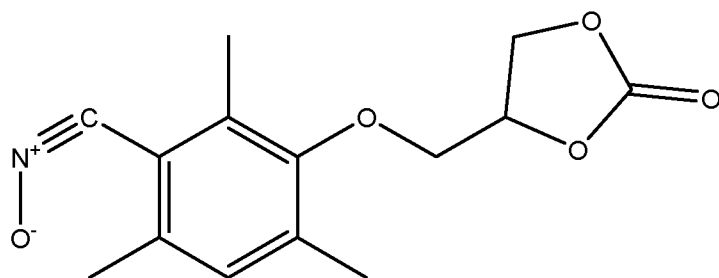
N°	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$
1	8,31	147,4
2	/	129,4
3	/	132,4
4	2,19	20,12
5	6,87	130,5
6	/	130,4
7	2,15	15,7
8	/	152,4
9	/	129,4
10	2,18	13,0
11	3,89	71,1
12	5,05	75,4
13	4,40-4,59	65,8
14	/	154,8

Solvant DMSO

5 *Etape 5 : synthèse de l'oxyde 2,4,6-triméthyl-3-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)benzonitrile (composé I)*

À une suspension du composé H, l'oxime 2,4,6-triméthyl-3-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy) benzaldéhyde (1,01 g; 3,62 mmol) dans CHCl_3 (50 ml) refroidie jusqu'à 0-2°C, on ajoute de TEA (0,476 g; 4,70 mmol) en une fois et du N-chlorosucinimide (NCS, 0,531 g; 3,98 mmol) par portions pendant 1-2 minutes. Le mélange réactionnel est agité entre 0-3°C pendant 1 heure. Puis la phase organique est lavée par de l'eau (4 fois 100 ml) et concentrée sous pression réduite (température bain = 25°C ; 10 mbar) pour obtenir d'une huile jaune (1,606 g). Ensuite on ajoute du méthyl tert-butyl éther (MTBE, 5 ml). Le précipité obtenu est filtré, lavé par MTBE : éther de pétrole = 1:1 (2 fois 5 ml) et séché à l'air.

Un solide blanc (0,912 g) de point de fusion 128-129°C est obtenu avec un rendement de 91 %. La pureté molaire est supérieure à 94 % (RMN ^1H).



5

[Table 6]

N°	$\delta \text{ } ^1\text{H}(\text{ppm})$	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}(\text{ppm})$
1	/	/
2	/	112,3
3	/	137,3
4	2,28	19,7
5	7,03	130,3
6	/	134,4
7	2,18	15,9
8	/	152,3
9	/	134,1
10	2,27	14,3
11	3,94	65,7
12	5,06	75,2
13	4,39-4,58	71,3
14	/	154,8

Solvant : DMSO

II Greffage de polymères avec les composés D et I

II-a/ Fabrication d'un copolymère styrène-butadiène (SBR) greffé par l'oxyde de 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthonitrile (composé D)

10

On incorpore de l'oxyde de 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthonitrile (composé D) (0,35g; 1,21 mmol) à 15 g de SBR (contenant 26,5% en poids de styrène par rapport au poids total du copolymère et 24% en poids d'unité butadiène-1,2, par rapport au poids de la partie butadiénique, 28 % d'unité butadiène-1,4 cis, par rapport au poids de la partie

butadiénique et 48 % d'unité butadiène-1,4 trans, par rapport au poids de la partie butadiénique, de $M_n=120000$ g/mol et $I_p=1,22$) sur outil à cylindres (mélangeur externe à 23°C). Le mélange est homogénéisé en 15 passes portefeuille. Cette phase de mélangeage est suivie d'un traitement thermique à 120°C pendant 10 minutes sous presse à 10 bars de pression.

Les résultats du greffage d'après l'analyse RMN 1H sont présentés dans le tableau ci-après.

II-b/ Fabrication d'un polyisoprène de synthèse (IR) greffé par l'oxyde de 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthonitrile (composé D)

On incorpore de l'oxyde de 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthonitrile (0,32 g ; 1,1 mmol) à 15 g de polyisoprène synthétique (contenant 99,35% en poids d'unité isoprène-1,4 cis et 0,65% d'unité isoprène 3,4 et de $M_n=550000$ g/mol et $I_p=2,4$) sur outil à cylindres (mélangeur externe à 23°C). Le mélange est homogénéisé en 15 passes portefeuille. Cette phase de mélangeage est suivie d'un traitement thermique à 120°C pendant 10 minutes sous presse à 10 bars de pression.

Les résultats du greffage d'après l'analyse RMN 1H sont présentés dans le tableau ci-après.

II-c/ Fabrication d'un caoutchouc naturel (NR) greffé par l'oxyde de 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthonitrile (composé D)

On incorpore de l'oxyde de 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthonitrile (0,32 g ; 1,1 mmol) à 15 g d'un caoutchouc naturel sur outil à cylindres (mélangeur externe à 23°C). Le mélange est homogénéisé en 15 passes portefeuille. Cette phase de mélangeage est suivie d'un traitement thermique à 120°C pendant 10 minutes sous presse à 10 bars de pression.

Les résultats du greffage d'après l'analyse RMN 1H sont présentés dans le tableau ci-après.

II-d/ Fabrication d'un copolymère éthylène-butadiène (EBR) greffé par l'oxyde de 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthonitrile (composé D)

On incorpore de l'oxyde de 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthonitrile (0,451 g ; 1,44 mmol) à 15g d'EBR (contenant 80 % en mole d'éthylène et 20 % en mole de butadiène, $M_n= 187000$ g/mol, $I_p =1,36$) sur outil à cylindres (mélangeur externe à 23°C). Le mélange est homogénéisé en 15 passes portefeuille. Cette phase de mélangeage est suivie d'un traitement thermique à 120°C pendant 10 minutes sous presse à 10 bars de pression.

Les résultats du greffage d'après l'analyse RMN 1H sont présentés dans le tableau ci-après.

[Table 7]

Élastomère	Taux de greffage visé (% molaire)	Taux de composé D greffé (% molaire)	Rendement de greffage (en %)
SBR	0,50	0,40	80
IR	0,50	0,14	28
NR	0,50	0,10	20
EBR	0,35	0,14	40

II-e/-Fabrication d'un polyisoprène de synthèse (IR) greffé par l'oxyde 2,4,6-triméthyl-3-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)benzonitrile (composé I)

- 5 On incorpore l'oxyde 2,4,6-triméthyl-3-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)benzonitrile (0,3 g ; 1,1 mmol) à 15 g de polyisoprène synthétique (contenant 99,35% en poids d'unité isoprène-1,4 cis et 0,65% d'unité isoprène 3,4 et de Mn=375000 g/mol et Ip=3,6) sur outil à cylindres (mélangeur externe à 23°C). Le mélange est homogénéisé en 15 passes portefeuille. Cette phase de mélangeage est suivie d'un traitement thermique à 120°C pendant 10 minutes sous presse à 10 bars de pression.

Les résultats du greffage d'après l'analyse RMN ¹H sont présentés dans le tableau ci-après.

II-f/Fabrication d'un copolymère styrène-butadiène (SBR) greffé par l'oxyde 2,4,6-triméthyl-3-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)benzonitrile (composé I)

- 15 On incorpore l'oxyde 2,4,6-triméthyl-3-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)benzonitrile (composé I) (0,34 g; 1,21 mmol) à 15 g de SBR (contenant 26,5% en poids de styrène par rapport au poids total du copolymère et 24% en poids d'unité butadiène-1,2, par rapport au poids de la partie butadiénique, 28 % d'unité butadiène-1,4 cis, par rapport au poids de la partie butadiénique et 48 % d'unité butadiène-1,4 trans, par rapport au poids de la partie butadiénique, de Mn=120000 g/mol et Ip=1,22) sur outil à cylindres (mélangeur externe à 23°C). Le mélange est homogénéisé en 15 passes portefeuille. Cette phase de mélangeage est suivie d'un traitement thermique à 120°C pendant 10 minutes sous presse à 10 bars de pression.

Les résultats du greffage d'après l'analyse RMN ¹H sont présentés dans le tableau ci-après.

[Table 8]

Élastomère	Taux de greffage visé (% molaire)	Taux de composé I greffé (% molaire)	Rendement de greffage (en %)
SBR	0,50	0,50	100
IR	0,50	0,18	36

III- Composition de caoutchouc

III-1/ préparation des compositions de caoutchouc

- 5 Cet essai a pour but de démontrer les performances améliorées de compositions de caoutchouc comprenant un polymère greffé portant des fonctions carbonate cycliques pendantes conformément à l'invention comparée à une composition de caoutchouc comprenant un polymère non greffé et comparée à une composition de caoutchouc comprenant un polymère portant des fonctions carbonate cycliques pendantes obtenu par voie
10 radicalaire (polymère de l'art antérieur).

On prépare ainsi trois compositions selon le procédé décrit ci-dessous, à base d'un élastomère SBR, renforcées majoritairement par de la silice ; ces compositions se distinguent les unes des autres comme suit :

- 15 - La composition témoin T1, non conforme à l'invention comprenant un élastomère A qui est un SBR non greffé (non modifié) contenant 26,5 % en poids de styrène par rapport au poids total de l'élastomère, et 24% en poids d'unités butadiène 1,2 par rapport au poids de la partie butadiénique ; de $M_n = 120\,000$ g/mol et d'indice de polydispersité $I_p = 1,22$ et ayant une $T_g = -48^\circ\text{C}$;
- 20 - La composition C1, non conforme à l'invention, comprend un élastomère B possédant des fonctions carbonate cycliques pendantes, obtenu par polymérisation radicalaire ; le taux molaire de fonctions carbonate cyclique dans cet élastomère est de 2,6 % ;
- La composition C2, conforme à l'invention, comprenant l'élastomère C possédant des fonctions carbonate cycliques pendantes, obtenu par greffage du composé D.

25 Obtention de l'élastomère B (non conforme à l'invention)

La synthèse du terpolymère de styrène, butadiène et de méthacrylate de 4-(hydroxyméthyl)-1,3-dioxolan-2-one (CCMA) par polymérisation radicalaire à froid s'effectue conformément à l'exemple II-2 et II-3 du document WO2018015646 (essai n°1). Ce protocole est repris ci-dessous.

- 30 Préparation au préalable des charges suivantes :

- Suspension dans l'eau de $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ à 0,0627 mol/l : le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ sont dilués dans de l'eau barbotée, puis le mélange est chauffé à 60°C pendant 45 minutes en agitant régulièrement,
- Préparation d'une solution d'hydroperoxyde de cumène dans le styrène à 0,079 mol/l,
- 5 - Préparation d'une solution de mercaptan (R-SH) dans le styrène à 0,223 mol/l,
- Préparation d'une solution de N,N-diéthylhydroxylamine dans l'eau à 10 g/l.

On charge le réacteur selon les opérations suivantes :

- introduire l'eau barbotée pendant une demi-heure à 25°C (volume final 22,3 ml)
- 10 • puis le dodécylsulfate de sodium (SDS) sous azote à 25°C suivi d'un balayage à l'azote de 10 min (0,3 g)
- injecter la charge de styrène contenant le R-SH à 25°C sous azote (1 ml de solution à 0,223 mol/l)
- refroidir le réacteur pour atteindre 5°C
- 15 • quand le réacteur atteint environ 12°C, injecter le reste de styrène (1,815 ml ; 1,65 g) et le CCMA (0,39 ml ; 0,56g), sous azote
- injecter alors la charge de butadiène (9,88 ml ; 6,42 g)
- laisser refroidir le réacteur jusqu'à 5°C, puis injecter la solution de $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (1,7 mL de solution à 0,0627 mol/L)
- 20 • attendre 5 minutes, puis injecter l'amorceur, la solution d'hydroperoxyde de cumène dans le styrène (0,5 mL)

La fin de l'ajout de l'amorceur marque le début de la polymérisation (soit $t=0$ min).

L'agitation est maintenue à 5°C durant 7 heures 15 min pour atteindre environ 63 % de conversion finale.

- 25 Enfin, une solution de stoppage de N,N-diéthylhydroxylamine dans l'eau est préparée. Le latex est alors stoppé par transvasement par pression résiduelle des monomères sur cette solution de stoppage. Le latex est ensuite coagulé par addition de 50 ml d'acétone. Le coagulum est séché sous vide partiel et sous balayage d'azote pendant 48 heures à 40°C.

Les conditions opératoires pour cet essai sont répertoriées dans le tableau suivant.

[Table 9]

Eau		22,3 ml
SDS	3 pce	0,3 g
RSH	0,16 pce	0,016 g
FeSO ₄ , 7H ₂ O	0,28 pce	0,028 g
Na ₄ P ₂ O ₇	0,266 pce	0,026 g
% massique Styrène (% mol)	30,14 % (19%)	3,014 g
% massique Butadiène (% mol)	64,23 % (79%)	6,42 g
% massique CCMA (% mol)	5,63 % (2%)	0,56 g
Hydroperoxide de cumène	0,17 pce	0,017 g
N, N-diéthylhydroxylamine	0,1 pce	0,01 g

Les caractéristiques de l'élastomère obtenu sont reportées dans le tableau suivant. La détermination du taux de macrogel est effectué conformément à la méthode décrite page 15 dans le document WO2018/015646. La caractérisation RMN de cet élastomère est effectuée conformément au protocole décrit en pages 15 et 16 dans le document WO2018/015646.

[Table 10]

	Caractérisation SEC			Caractérisation DSC			
	Mn (Kg/mol)	Ip	Taux de gel (%)	CCMA % molaire	Styrène % molaire	Butadiène % molaire	Tg en °C
Élastomère B	83	3,9	<0.3	2,6	16.2	81,2	-48

10 Obtention de l'élastomère C greffé (conforme à l'invention)

On incorpore de l'oxyde de 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthonitrile (6,908 g ; 24,2 mmol ; 92 % molaire de pureté) à 50 g de SBR (élastomère A) sur outil à cylindres (mélangeur externe à 23°C). Le mélange est homogénéisé en 15 passes portefeuille. Cette phase de mélangeage est suivie d'un traitement thermique à 120°C pendant 10 minutes sous presse à 10 bars de pression.

L'analyse par RMN ^1H a permis de mesurer un taux molaire de greffage de l'oxyde de 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthonitrile qui est égal à 2,6 % et un rendement molaire de greffage qui est égal à 94 %.

5 L'oxyde de 2-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthoxy)-1-naphthonitrile est le composé D dont le protocole de synthèse a été décrit ci-dessus.

Préparation des compositions de caoutchouc

On introduit dans un mélangeur interne Polylab de 85 cm³ dont le taux de remplissage final environ 70% en volume et dont la température initiale de cuve est d'environ 100°C, successivement l'élastomère greffé ou non greffé ou l'élastomère obtenu par polymérisation radicalaire, la charge renforçante et les autres additifs à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape (durée totale du malaxage égale à environ 5 min), jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » allant de 145 à 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on ajoute le système de vulcanisation sur un mélangeur externe pour y réaliser une seconde phase de travail mécanique à environ 80°C pendant environ 5 à 6 min.

Les compositions ainsi obtenus sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques d'épaisseur de 2 à 3 mm ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques

La formulation des compositions de caoutchouc est donnée dans le tableau suivant et leurs propriétés après cuisson (environ 60 min à 150°C) sont présentées dans le tableau ci-après. Les quantités sont exprimées en parties pour 100 parties en poids d'élastomère (pce).

[Table 11]

Composition	T1	C1	C2
Élastomère A	100	(-)	(-)
Élastomère B	(-)	100	(-)
Élastomère C	(-)	(-)	100
Noir de carbone(1)	1	1	1
Silice (2)	67	67	67
Résine plastifiante(3)	31	31	31
Antioxydant (4)	3	3	3
Paraffine	1	1	1
Agent de recouvrement (5)	5,36	5,36	5,36
Diphénylguanidine (6)	2,5	2,5	2,5
Acide stéarique (7)	3	3	3
ZnO (8)	0,9	0,9	0,9
Soufre	2,3	2,3	2,3
CBS (9)	1	1	1

(1) Noir de carbone de grade ASTM N234 commercialisé par Cabot ;

- (2) Silice « Zeosil 1165 MP » de la société Solvay de surface spécifique BET est de 160 m²/g ;
- (3) Résine dicyclopentadiène/C9 hydrogénée « E5600 BR » commercialisée par Exxon Mobil ;
- 5 (4) 1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine (« Santoflex 6-PPD » commercialisée par la société Flexsys ;
- (5) Triméthoxy(octyl)silane commercialisé par Sigma Aldrich ;
- (6) Diphenylguanidine (« Perkacit » DPG de la société Flexsys) ;
- (7) Stéarine (« Pristerene 4931 » - société Uniqema) ;
- 10 (8) oxyde de zinc (grade industriel - société Umicore) ;
- (9) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (« Santocure CBS » société Flexsys).

[Table 12]

	T1	C1	C2
ΔG^* à 60°C retour	100	66	18
$\text{Tan}(\delta)_{\text{max}}$ à 60°C aller	100	86	68
$\text{Tan}(\delta)_{\text{max}}$ à 100°C retour	100	n.m	44
M100 à 23°C	100	193	277
M300 à 23°C	100	282	613
M300/M100 à 23°C	100	147	221

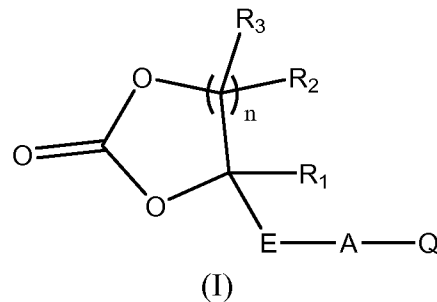
n.m= non mesuré

- Au vu du tableau ci-dessus, on constate, comme attendu, que la composition C1 non conforme à l'invention, comprenant un élastomère possédant des fonctions carbonate cycliques pendants obtenu par voie radicalaire, présente une diminution de l'hystérèse ($\text{Tan}(\delta)_{\text{max}}$ à 60°C aller) par rapport à la composition T1 témoin, donc des propriétés hystérétiques améliorées par rapport à la composition T1 témoin qui ne comprend pas d'élastomère modifié. La composition C1 non conforme présente également des propriétés de renforcement améliorées (augmentation du rapport M300/M100) par rapport à la composition témoin T1.
- 15
- 20

- De manière surprenante, la composition C2, conforme à l'invention, comprenant un élastomère possédant des fonctions carbonate cycliques pendants obtenu par greffage post-polymérisation présente des propriétés hystérétiques et des propriétés de renforcement significativement améliorées par rapport à la composition témoin T1 et à la composition C1 non conforme à l'invention.
- 25

REVENDICATIONS

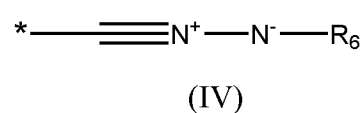
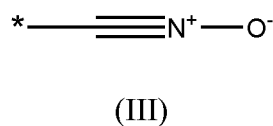
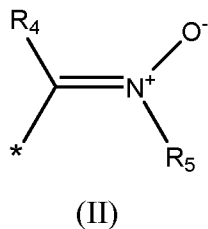
1. Polymère modifié obtenu par greffage d'au moins un composé de formule (I) sur au moins une insaturation de la chaîne d'un polymère initial



dans laquelle :

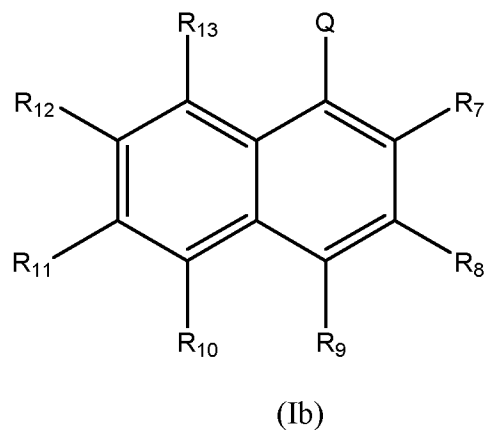
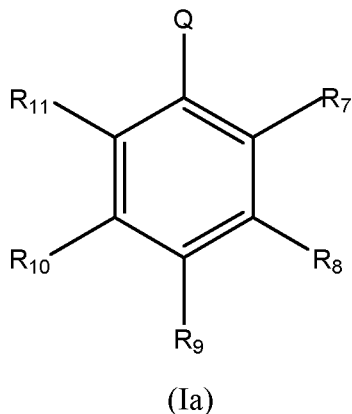
- Q représente un dipôle comprenant au moins un atome d'azote ;
- A représente un cycle arènediyle, éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- E représente un groupe de liaison divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1.

2. Polymère modifié selon la revendication 1, dans lequel le polymère initial est un élastomère, de préférence un élastomère diénique.
3. Polymère modifié selon la revendication 2, dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène-monomère diène, le caoutchouc butyle, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
4. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux molaire de greffage du composé de formule (I) est compris dans un domaine allant de 0,01 % à 15 %, de préférence de 0,05 % à 10 %, plus préférentiellement de 0,07 à 5 %.
5. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le groupement Q est un groupe de formule (II), (III) ou (IV)



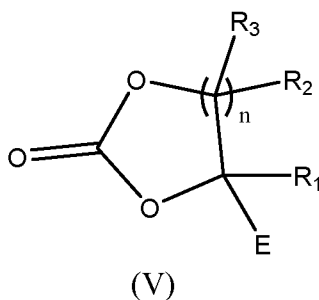
dans lesquelles :

- le symbole * représente le rattachement de Q à A ; et
 - R₄, R₅ et R₆ sont choisis indépendamment parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié, un cycloalkyle en C₃-C₃₀ éventuellement substitué par une chaîne hydrocarbonée, un aryle en C₆-C₂₀ éventuellement substitué par une chaîne hydrocarbonée.
6. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le groupement A est un cycle arènediyle en C₆-C₁₄ éventuellement substitué par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, identiques ou différentes, indépendantes les unes des autres, éventuellement substituées ou interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes.
7. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le composé de formule (I) est choisi parmi les composés de formule (Ia) et (Ib)



dans lesquelles :

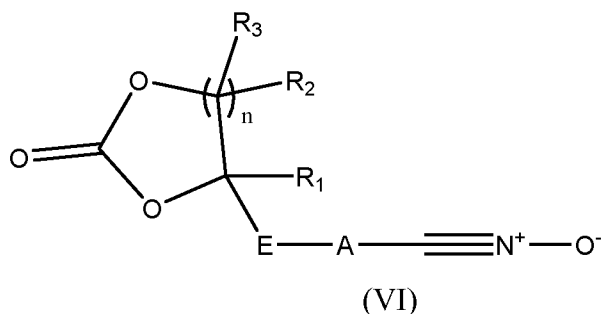
- le groupement Q est tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ;
- un groupement choisi parmi R₇ à R₁₁ de la formule (Ia) et un groupement choisi parmi R₇ à R₁₃ de la formule (Ib) désigne le groupe de formule (V) suivante :



dans laquelle

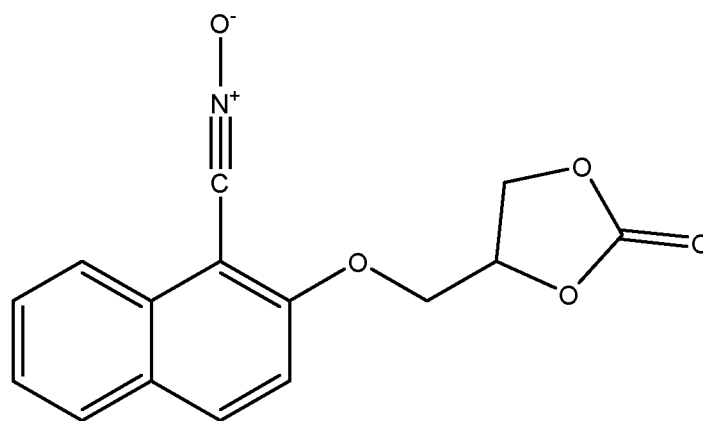
- n, E, R₁, R₂ et R₃ sont tels que définis à la revendication 1,
- les quatre autres groupements de la formule (Ia) et les six autres groupements de la formule (Ib), identiques ou différents, représentent indépendamment les uns les autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, de préférence saturée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes.

8. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel le composé de formule (I), dont le groupement Q est un oxyde de nitrile, est choisi parmi les composés de formule (VI)

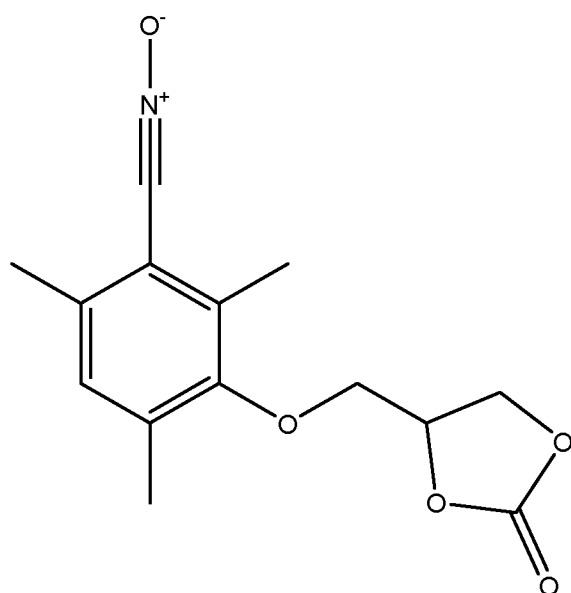


dans laquelle

- A est tel que défini à l'une quelconque des revendications 5 à 7 ;
 - E représente un groupe de liaison divalent hydrocarboné pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
 - R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ; et
 - n est un entier ayant une valeur supérieure ou égale à 1.
9. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel n= 1, 2, 3 ou 4, préférentiellement n=1 ou 2, plus préférentiellement n=1.
10. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le groupement E est choisi dans le groupe constitué par –R– et –OR– où R est un alkylène, linéaire ou ramifié, en C₁-C₂₄, de préférence en C₁-C₁₀, plus préférentiellement en C₁-C₆.
11. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les groupes R₁, R₂, R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₄, préférentiellement en C₁-C₁₀, plus préférentiellement en C₁-C₆.
12. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le composé de formule (VII) et le composé de formule (VIII)



(VII)

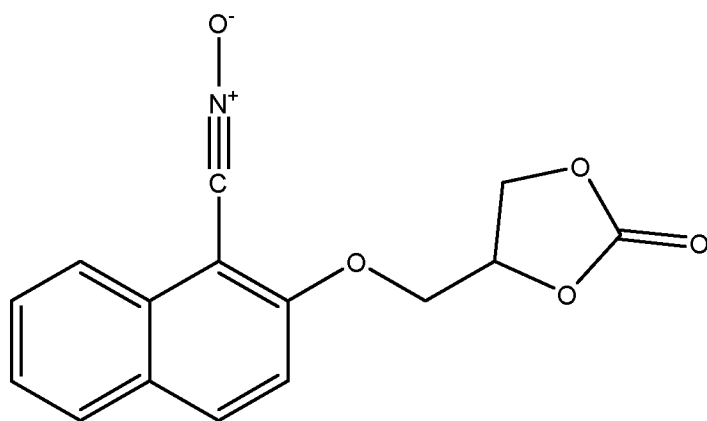


(VIII)

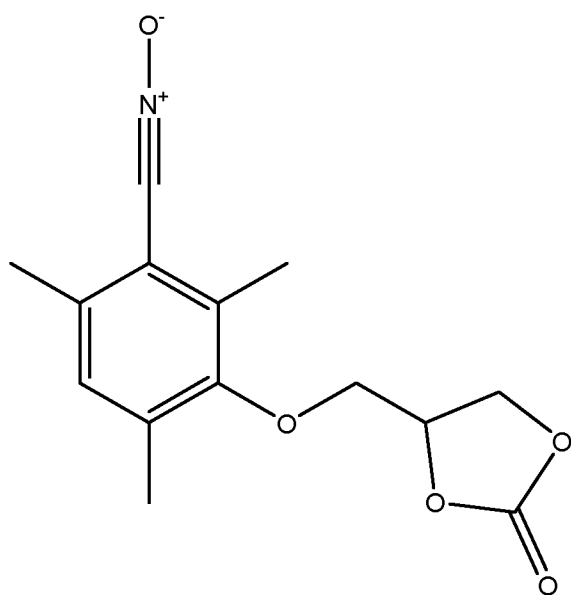
5

10

13. Procédé de préparation d'un polymère modifié, ledit procédé comprenant une étape de greffage sur un polymère initial comprenant au moins une insaturation d'un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12 par cycloaddition [3+2] de la fonction Q du composé de formule (I) sur ladite insaturation.
14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel le composé de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le composé de formule (VII) et le composé de formule (VIII)



(VII)



5

(VIII)

- 10 15. Composition comprenant au moins un polymère modifié tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12 et au moins un additif.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/053189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08C 19/22*(2006.01)i; *C08C 19/04*(2006.01)i; *C08L 15/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08C; C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018015645 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 25 January 2018 (2018-01-25) claims 1-18; example 1	1-15
A	WO 2012007441 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH] ET AL.) 19 January 2012 (2012-01-19) claims 1-14; examples 1-3	1-15
A	WO 2018109396 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 21 June 2018 (2018-06-21) claims 1-21; example 1	1-15
A	SOOS L ET AL. "Anionic Bulk Oligomerization of Ethylene and Propylene Carbonate Initiated by Bisphenol-A/Base Systems" <i>JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, JOHN WILEY & SONS, INC, US</i> , Vol. 37, No. 5, 01 March 1999 (1999-03-01), pages 545-550, [retrieved on 2000-01-21] DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(19990301)37:5<545::AID-POLA4>3.0.CO;2-T ISSN: 0887-624X, XP002763772 the whole document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 March 2020

Date of mailing of the international search report

06 April 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Höfler, Thomas

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/053189

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018015645	A1	25 January 2018	EP	3484934	A1	22 May 2019
				FR	3053971	A1	19 January 2018
				WO	2018015645	A1	25 January 2018
WO	2012007441	A1	19 January 2012	BR	112013000616	A2	28 June 2016
				CN	102985445	A	20 March 2013
				EP	2593485	A1	22 May 2013
				FR	2962733	A1	20 January 2012
				JP	5795371	B2	14 October 2015
				JP	2013530299	A	25 July 2013
				KR	20130041201	A	24 April 2013
				RU	2013105787	A	20 August 2014
				US	2013131279	A1	23 May 2013
				WO	2012007441	A1	19 January 2012
WO	2018109396	A1	21 June 2018	CN	110072847	A	30 July 2019
				FR	3060560	A1	22 June 2018
				WO	2018109396	A1	21 June 2018

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/053189

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08C19/22 C08C19/04 C08L15/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08C C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2018/015645 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 25 janvier 2018 (2018-01-25) revendications 1-18; exemple 1 -----	1-15
A	WO 2012/007441 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH] ET AL.) 19 janvier 2012 (2012-01-19) revendications 1-14; exemples 1-3 -----	1-15
A	WO 2018/109396 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 21 juin 2018 (2018-06-21) revendications 1-21; exemple 1 ----- -/-	1-15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 10 mars 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/04/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Höfler, Thomas

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	SOOS L ET AL: "Anionic Bulk Oligomerization of Ethylene and Propylene Carbonate Initiated by Bisphenol-A/Base Systems", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, JOHN WILEY & SONS, INC, US, vol. 37, no. 5, 1 mars 1999 (1999-03-01), pages 545-550, XP002763772, ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(19990301)37:5<545: :AID-POLA4>3.0.CO;2-T [extrait le 2000-01-21] le document en entier -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/053189

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2018015645 A1	25-01-2018	EP 3484934 A1	22-05-2019
		FR 3053971 A1	19-01-2018
		WO 2018015645 A1	25-01-2018

WO 2012007441 A1	19-01-2012	BR 112013000616 A2	28-06-2016
		CN 102985445 A	20-03-2013
		EP 2593485 A1	22-05-2013
		FR 2962733 A1	20-01-2012
		JP 5795371 B2	14-10-2015
		JP 2013530299 A	25-07-2013
		KR 20130041201 A	24-04-2013
		RU 2013105787 A	20-08-2014
		US 2013131279 A1	23-05-2013
		WO 2012007441 A1	19-01-2012

WO 2018109396 A1	21-06-2018	CN 110072847 A	30-07-2019
		FR 3060560 A1	22-06-2018
		WO 2018109396 A1	21-06-2018
